

Katalytische Dimerisierung und
Telomerisierung von
Olefinen

Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Anne Grotevendt, geb. am 01-10.1981 in Waren-Müritz
urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0023-3

Copyright

© Anne Grotevendt

Alle Rechte vorbehalten

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2005 bis Januar 2009 am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität von Rostock e. V.

Gutachter der Dissertation

1. Prof. Dr. Matthias Beller, Universität Rostock
2. Prof. Dr. Udo Kragl, Universität Rostock

Termin der Rigorosumsprüfung: 02.12.2008

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Beller (Hauptfach: Organische Chemie)
2. Prüfer: Frau Dr. Birgit Tiefenbach (Nebenfach: Toxikologie)

Termin der öffentlichen Verteidigung: 06.01.2009

Danksagung

Einen besonderen Dank möchte ich *Herrn Professor Dr. Matthias Beller* für die interessante Fragestellung sowie das rege Interesse, das stetige Engagement an dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ideen übermitteln.

Weiterer Dank gilt meinem Themenleiter *Dr. Ralf Jackstell, Ilona Stahr* und allen Mitarbeitern des Themenbereichs Großchemikalien für das freundliche Arbeitsklima und eine gute Zusammenarbeit. Insbesondere danke ich hierbei *DC Björn Loges, Frau Christine Mewes* und *Dr. Henrik Junge* für eine entspannte Arbeitsatmosphäre im Labor.

Frau Astrid Lehmann gilt mein Dank, wie auch *Frau Dr. Christine Fischer* für die Anfertigung der zahlreichen Elementaranalysen sowie der Massenspektren. Bei *Dr. Wolfgang Baumann* und *Dr. Dirk Michalik* bedanke ich mich für die Durchführung der NMR-Untersuchungen. Ferner danke ich der gesamten Arbeitsgruppe Beller für die freundliche Aufnahme.

Ebenfalls gebührt mein tiefster Dank meinen lieben Eltern, *Fritz und Karin Grotevendt*, meinen Brüdern und Freunden, die mir stets jegliche Unterstützung zuteil werden ließen und somit diese Arbeit erst ermöglichten.

Abkürzungsverzeichnis

ⁱ Pr	Isopropyl-Gruppe
^t Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
Me	Methyl-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe
Ph	Phenyl-Gruppe
Na/Ka	Natrium/Kalium-Legierung
MAO	Methylalumoxan
MMAO	modifiziertes MAO
MAO-IP	Methylalumoxan-improved process
DMAO	„dried- MAO“, Trimethylaluminium aus MAO entfernt
co- MAO	MAO mit 10 % ⁱ Butylgruppen
TIBAL	Tri-isobutylaluminium
TEA	Triethylaluminium
TON	Katalysatorproduktivität
TOF	Katalysatorumsatzzahl
Ins.	Insertion
Elim.	Eliminierung
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
NMP	N-Methylpyrrolidinon
T	Temperatur
t	Zeit
Σ	Wiederfindung
Diglym	Diethylenglykol-dimethylether
Diglyeth	Diethylenglykol-diethylether
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Kopplung von Gaschromatographen mit Massenspektrometer
MS	Massenspektrometrie
EI	Elektronenionisation
CI	chemische Ionisation
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung

m	Multipllett
s	Singulet
t	Tripllett
q	Quartett
'quint'	quasi-Quintett
quint	Quintett
dt	Doppeltes Dreifachtriplett
dd	Doppeltes Doppeltriplett
d	Dublett
dd	Doppelduplett
EA	Elementaranalyse
Äquiv.	Äquivalente
Hrsg.	Herausgeber
Xantphos	9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthen
Ixantphos	9,9-Dimethyl-2,7-di-tert-butyl-4,5-bis(di-meta-trifluoromethylphenyl-phosphino)xanthen
IPHOS	2,2'-Bis((bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)phosphino)methyl)-1,1'-binaphthalen
NaPHOS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-binaphthalen
P ₂ Cy ₄ NaPy	2-(Dicyclohexylphosphino)-1-(2-(dicyclohexylphosphino)naphthalen-1-yl)-1H-pyrrol
cataCXium® PCy®	N-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphino)pyrrol
cataCXium® PtBu	N-Phenyl-2-(di-tert.-butylphosphino)pyrrol
cataCXium® ImiPrPCy	N-(2,6-diisopropylphenyl)-2-(dicyclohexylphosphino)imidazol
cataCXium® PInCy	N-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphino)indol
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

1. Zielstellung	1
2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien	2
2.1 Einleitung.....	2
2.1.1 Entwicklung und Anwendung der Telomerisierung.....	3
2.1.2 Katalysemechanismen der Telomerisierung.....	4
2.1.3 Hydroaminierung von Butadien	9
2.2 Eigene Ergebnisse	11
2.2.1 Telomerisierung von Butadien mit Aminen	11
2.2.2 Telomerisierung von Butadien mit Diolen und Glycerin	20
2.2.2.1 Telomerisierung von 1,2-Ethandiol	22
2.2.2.2 Telomerisierung weiterer 1,2-Diole	27
2.2.2.3 Telomerisierung von 1,3-Diolen	28
2.2.2.4 Telomerisierung von 1,4-Diolen	29
2.2.2.5 Telomerisierung von Glycerin	30
2.2.3 Telomerisierung von Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	32
2.2.4 Hydroaminierung von Butadien	34
2.3 Zusammenfassung und Ausblick	46
3. Dimerisierung von Olefinen	48
3.1 Einleitung.....	48
3.1.1 Industrielle Anwendung der Dimerisierung von Isopren	49
3.1.2 Industrielle Anwendung der Dimerisierung von α -Olefinen.....	50
3.2.3 Katalysatorsysteme in der Literatur	56
3.2 Eigene Ergebnisse	70
3.2.1 Dimerisierung von Isopren.....	70
3.2.2 Dimerisierung von α -Olefinen	73
3.2.2.1 <i>N,N,N</i> -tridentate Bis(imino)pyridinkomplexe in der Katalyse.....	73
3.2.2.2 <i>N,N</i> -bidentate Diiminkomplexe in der Katalyse	87
3.3 Zusammenfassung und Ausblick	91

Anhang

A1. Experimenteller Teil	1
A1.1 Reagenzien und Lösungsmittel.....	1
A1.2 Analytische Methoden.....	1
A1.3 Arbeitsvorschriften	3
A1.3.1 Katalytische Dimerisierung von Isopren	3
A1.3.2 Katalytische Dimerisierung von α -Olefinen	3
A1.3.3 Katalytische Telomerisierung von Butadien	4
A1.3.4 Katalytische Hydroaminierung von Aminen.....	4
A1.3.5 Synthese von Metallkomplexen.....	5
A1.4 Verbindungen.....	6
A1.4.1 Metallkomplexe	6
A1.4.2 Isoprendimere	10
A1.4.3 Octadienylamine und -amide.....	11
A1.4.4 Octadienylether	18
A1.4.5 Butenylamine und -amide	27
A1.4.6 Weitere Verbindungen	29
 A2. Literaturverzeichnis	 30
 A3. Tabellarischer Lebenslauf.....	 43
 A4. Veröffentlichte Abschnitte dieser Dissertation.....	 45

1. Zielstellung

1. Zielstellung

Die Entwicklung und Testung aktiver Katalysatoren für die Umsetzung von α -Olefinen verschiedener Kettenlänge und 1,3-Dienen ist von großer Bedeutung für die chemische Industrie und findet vielfältiges akademisches Interesse. Einfach- und mehrfach-ungesättigte Olefine sind kostengünstige Ausgangsstoffe aufgrund des leichten Zugangs aus natürlichen Ressourcen, deren Umsetzung zu rentablen Produkten ist häufig limitiert durch die Kosten des Katalysators. Dieser sollte zum einen leicht und in guten Ausbeuten darstellbar sein, zum anderen muss auch auf Kostengünstigkeit geachtet werden, die Auswahl des metallischen Zentrums ist in diesem Zusammenhang entscheidend. In der Anwendung muss auf hohe Aktivitäten und somit möglichst geringem Einsatz der katalytisch aktiven Spezies aber auch auf hohe Selektivitäten besondere Rücksicht genommen werden, da die Menge an gebildeten Nebenprodukten zu Umwelt- und Kostenproblemen führt.

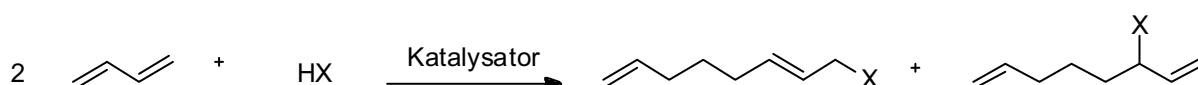
In der neueren Literatur beweisen *N*-Heterozyklische Carben-Liganden Aktivität und Selektivität in vielfältigen C-C-Kupplungsreaktionen¹ und zeigen häufig sehr gute Umsätze und Selektivitäten im Vergleich zu bestehenden Katalysatorsystemen. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Reaktionen zur Veredelung von kostengünstigen Olefinen. Zu diesen Umsetzungen zählen die Telomerisierungsreaktion, welche als Dimerisierung von 1,3-Dienen unter anschließender Addition eines Nukleophils verstanden werden kann, die Dimerisierungsreaktion und die Hydroaminierung. Die Gemeinsamkeit aller aufgezählten Reaktionen ist der Einsatz von Olefinen (1,3-Dienen oder α -Olefinen), welche in Produkte mit erhöhter Wertschöpfung umgewandelt werden. Als Katalysatorsysteme wurden Komplexe der späten Übergangsmetalle verwendet. Zur Modifizierung des Metallzentrums wurden dabei verschiedene Liganden eingesetzt unter anderem *N*-Heterozyklische Carbene.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

2.1 Einleitung

In der homogenen Übergangsmetallkatalyse ist die Telomerisierung definiert als Dimerisierung oder Oligomerisierung von Dienen unter gleichzeitiger Addition eines Nukleophils.² Gleichung 1 zeigt beispielsweise die Telomerisierung von Butadien mit einem Nukleophil, HX unter Bildung der linearen und verzweigten, dimeren Telomere.



Gleichung 1.

Diese Umsetzung stellt ein ideales Beispiel für einen umweltschonenden Prozess dar. Günstige Ausgangssubstanzen können in Gegenwart eines Katalysators in 100 % atomeffizienter Weise zu funktionalisierten Octa-2,7-dienen überführt werden.³ Zusätzlich zeichnet sich diese Reaktion durch eine hohe Vielseitigkeit aus, da ein breites Spektrum an möglichen Ausgangsstoffen genutzt werden kann. Eine Vielzahl von Telogenen (Bezeichnung für als Nukleophil reagierende Substanz) wurden untersucht unter anderem Alkohole,⁴ Amine,⁵ Carbonsäuren,⁶ Kohlendioxid,⁷ aktive Methylenverbindungen,⁸ Wasser⁹ und andere.¹⁰ Neben Butadien wurden ebenfalls anderen Diene erfolgreich getestet unter anderem Isopren,¹¹ das mittels der Telomerisierung einen leichten Zugang zu Terpenoid-Strukturen ermöglicht, aber auch 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,4-Hexadien, Myrcen und Allene. Im Hinblick auf die Selektivität und Aktivität zeigt Butadien die besten Ergebnisse. Effiziente Katalysatoren enthalten hauptsächlich Metalle der achten Gruppe, hier zeigt Palladium die höchste Aktivität und Selektivität. Palladium-Quellen modifiziert mit Liganden werden als Katalysatorensysteme verwendet.

Die Reaktion eines Äquivalents Dien mit einem Äquivalent Amin ist unter dem Namen Hydroaminierung bekannt. Auch diese Umsetzung ist umweltschonend, wenn sie katalytisch durchgeführt wird. Aktive Übergangsmetallkatalysatoren enthalten Rhodium-, Palladium- oder Nickel-Zentren. Eine Vielzahl von Nukleophilen wurde mit Butadien getestet unter anderem Alkohol,¹² Amine,¹³ Silane und aktive Methylenverbindungen. Isopren und zyklische Diene finden ebenso Anwendungen.¹⁴

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Die intermolekulare Hydroaminierung kann auch mit Alkenen, Vinylaromaten, Alkinen oder Allene durchgeführt werden, wird aber in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.¹⁵

2.1.1 Entwicklung und Anwendung der Telomerisierung

Die Palladium-katalysierte Telomerisierung von 1,3-Dienen mit Nukleophilen wurde erstmals unabhängig voneinander von Smutny (Shell)¹⁶ und Takahashi (Osaka Universität)¹⁷ 1967 entdeckt. Die Autoren beschreiben die Umsetzung von Butadien mit Alkoholen katalysiert durch Palladium/Triphenylphosphan-Komplexe. Verschiedene Reviews, die seit 1967 erschienen, liefern zu dieser Thematik einen sehr guten Überblick.² In vielfältigen Beiträgen wird der Einfluss der Katalysatorsysteme, der eingesetzten Nukleophile und 1,3-Diene diskutiert. Mittels Phosphan- und Phosphit-modifizierten Palladium-Katalysatoren konnte eine Steigerung der Aktivität und Selektivität nur bedingt erreicht werden. Der Zusatz von Cokatalysatoren in Form von Basen wie zum Beispiel Triethylamin oder Natriumhydroxid jedoch erzeugte eine deutliche Beschleunigung der Palladium(II)- PR_3 katalysierten Reaktion ohne einen negativen Einfluss auf die Selektivität auszuüben. Mit der Entwicklung und Anwendung von N-Heterozyklischen Carbenen als Liganden in der Telomerisierung wurde eine zweite deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes zum linearen Produkt erzielt. Eine kommerzielle Anwendung, die zuvor noch durch zu hohe Katalysatorkosten und durch Bildung von Nebenprodukten verhindert wurde, ist nun möglich. Auch die Anwendung der resultierenden Produkte ist breit gefächert. Intermediate werden in der Totalsynthese von Feinchemikalien und Naturprodukten,¹⁸ als Zusatzstoffe in Dieselmotoren,¹⁹ Vorstufen zur Synthese von Plastiken,²⁰ der Kosmetik, als Lösungsmitteln und Korrosionsschutz sowie als nicht-flüchtige Herbizide²¹ eingesetzt. Wird die Telomerisierung von Butadien mit Kohlenhydraten, wie zum Beispiel Rohrzucker, durchgeführt, können dadurch langkettig-substituierte Ether gebildet werden. Eine alternative Synthesemöglichkeit, die Williamson-Reaktion, bildet als Nebenprodukt stöchiometrische Mengen an Salz und ist deshalb unökonomisch und unökologisch. Die Anwendung von Rohrzuckerderivaten in Plastiken und Polymeren wird nicht nur aufgrund des geringen Preises der Ausgangsstoffe sondern auch wegen deren nicht-toxischen und bioabbaubaren Eigenschaften bedingt.²² Octadienylamine werden nach der Hydrierung zur

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Herstellung von Weichspülern, Korrosionsinhibitoren, Flotationsmitteln und Emulgatoren verwendet.

Das enorme Interesse der Industrie zeigt sich ebenfalls an einer großen Zahl an Patenten.²³ Zu den industriellen Anwendungen zählen die Telomerisierung von Wasser (auch Hydrodimerisierung genannt), kommerzialisiert von der Kuraray, einem japanischen Unternehmen, und von Methanol entwickelt von Dow Chemicals zur Darstellung von 2,7-Octadienyl-methylether.²⁴ Die katalytisch aktiven Spezies setzen sich aus einer Palladiumverbindung und einem Phosphanliganden zusammen. Da die Herstellung von Octa-2,7-dienol in wässriger Sulfolan-Lösung stattfindet, erfolgt die Isolierung des Produktes aus der Reaktionslösung durch Extraktion und der Rückstand, welcher den Katalysator enthält, wird anschließend in den Reaktor zurückgeführt. Das Produkt der Hydrodimerisierung wird anschließend hydriert und in der Synthese von Weichmachern verwendet. 2,7-Octadienyl-methylether dient unter anderem als Ausgangsstoff in der Herstellung von 1-Octen.

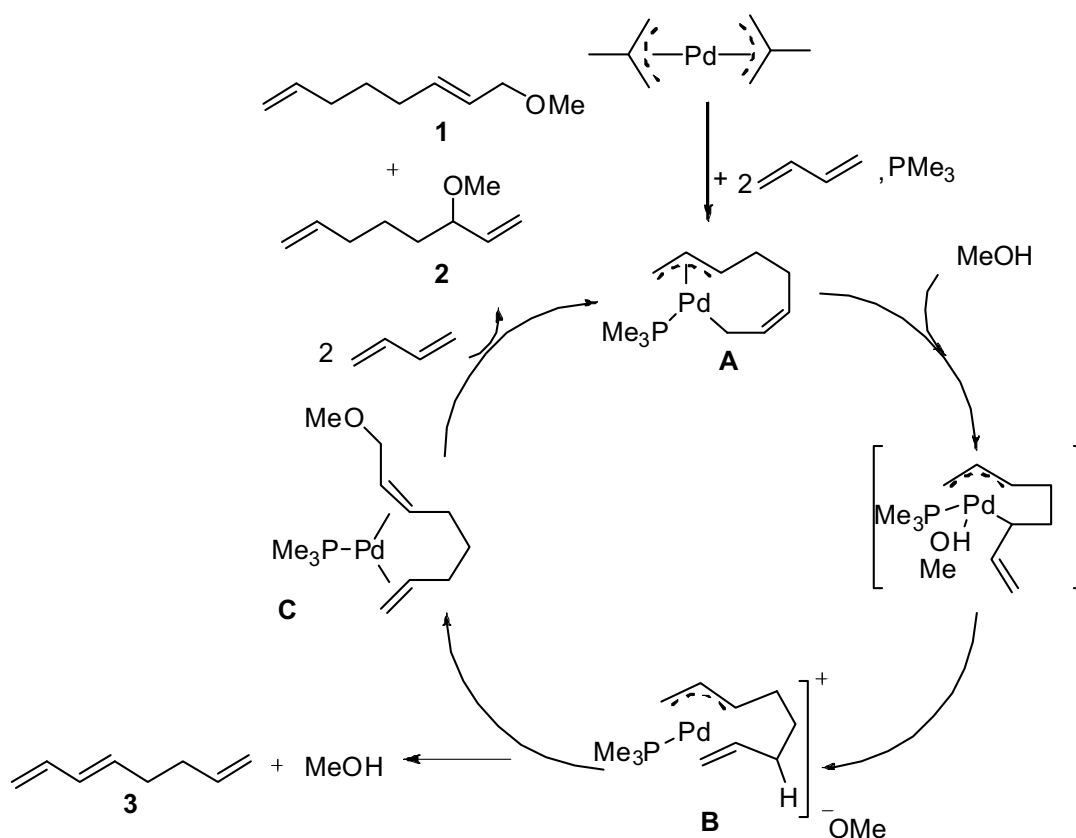
2.1.2 Katalysemechanismen der Telomerisierung

Zur mechanistischen Aufklärung dieser Reaktion trugen verschiedene Arbeitsgruppen bei.²⁵ Herausragende Ergebnisse, welche in dem folgenden Reaktionsmechanismus (siehe Schema 1) resultieren, wurden 1985 von Jolly und Mitarbeiter an der Telomerisierung von Butadien mit Methanol katalysiert durch Palladium-Phosphan Komplexen beschrieben. Dieser Reaktionsmechanismus konnte durch Arbeiten von Beller et al. erweitert werden, da zusätzlich Fragen der Regio- und Chemoselektivität geklärt werden konnten. Der in der Fachwelt akzeptierte Reaktionsmechanismus beinhaltet eine trigonal-planare Palladium(0)- und Palladium(II)-Spezies, welche nur mit einem Liganden verbunden ist. Die verbleibenden, freien Koordinationstellen werden durch zwei Moleküle Butadien beziehungsweise dem daraus resultierenden Produkt oder einem bis mehreren schwach koordinierten Lösungsmittel- oder Substratmoleküle besetzt. Die Bildung der Palladium(0)-Ligand-Spezies ist für die Reaktion von größter Bedeutung, da der sterisch anspruchsvolle Ligand das Metallzentrum vor der Bildung von Palladium(0)-Anhäufung und -Abscheidung bewahrt. Wenn Palladium(II)-Verbindungen als Precursoren zum Einsatz kommen, ist zunächst ein Reduktionsschritt erforderlich. In diesem Fall können Induktionsphasen auftreten. Unter Reaktionsbedingungen werden durch die hohe Konzentration an Butadien die schwach koordinierten

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Lösungsmittel- oder Substratmoleküle vom Palladium(0)-Zentrum verdrängt und der Katalysezyklus durchlaufen.

Jolly geht bei der Bildung von η^1, η^3 -Octadiendiylkomplex **A** von einer Bis(η^3 -allyl)palladium(II)-Spezies aus. Nach Reduktion zur Palladium(0)-Spezies erfolgt die Koordinierung zweier Moleküle Butadien in Gegenwart eines Donorliganden und durch oxidative Kupplung entsteht Verbindung **A**, deren Struktur spektroskopisch sowie durch Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Es zeigt sich, dass die gleiche Konfiguration der C₈-Kette im Kristall sowie in Lösung vorliegt. Methanol reagiert dann vermutlich mit der η^1, η^3 -Octadiendiylkette in ein vinylsubstituiertes Isomer, welches sich zu Verbindung **B** umlagert.



Schema 1. Reaktionsmechanismus beschrieben von Jolly et al.

Diese Umlagerung wurde durch Deuterierungsversuche mit MeOD bestätigt, da die Protonierung ausschließlich an C-6 Position der Alkenylkette erfolgt. Andere Erklärungsmöglichkeiten wären jedoch möglich, da auch ein direkter Angriff an der unkomplexierten *cis*-Doppelbindung der η^1, η^3 -Octadiendiyl-Spezies erfolgen kann. Leitfähigkeitsmessungen der Verbindung **B** legen eine ionische Struktur nahe. Die Umwandlung von Intermediat **B** in das Produkt **C** konnte mittels ^{31}P -NMR

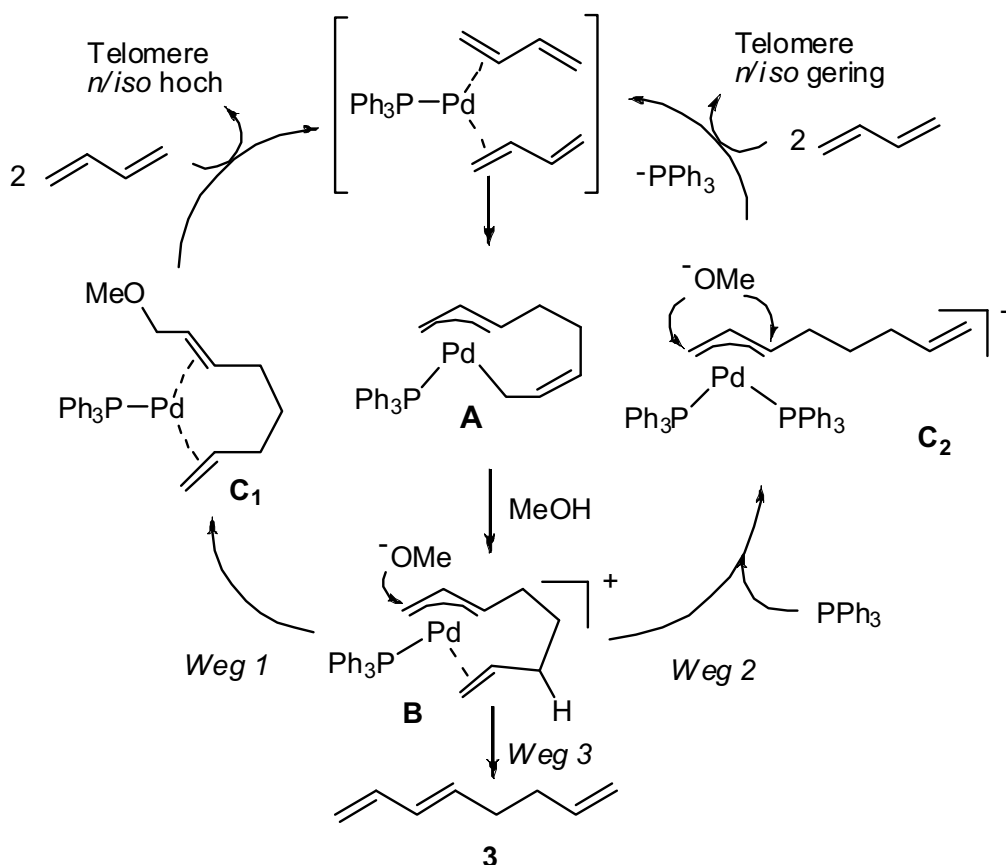
2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Spektroskopie eines Reaktionsgemisches von $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ mit Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen deutlich gemacht werden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 1) bezieht Komplex **B**, einen η^2, η^3 -Octadienylpalladium-Komplex, und **C**, einen η^2, η^2 -1-Methoxy-2,7-octadienylpalladium-Komplex, in die Telomerisierungsreaktion mit ein. Die Freisetzung des Produktes erfolgt durch Reaktion von **C** mit Butadien unter gleichzeitiger Rückbildung des η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium-Komplexes **A** und konnte unabhängig bestätigt werden. Die Addition der Methoxy-Gruppe an das allylische C-1 Atom führt zur Bildung des linearen Produktes **1**. Erfolgt der nukleophile Angriff jedoch am C-3 Atom wird das verzweigte Produkt **2** gebildet. Octatrien **3** entsteht durch β -Hydrideliminierung aus dem η^2, η^3 -Intermediat **B**. Der η^2, η^3 -Octadienylpalladium-Komplex kann in diesem Zusammenhang auch als "Relaisverbindung" bezeichnet werden. Einen komplizierteren Verlauf nimmt die Reaktion von $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ mit Essigsäureethylester bei der 2,7-Octadienylessigester entsteht, welches offensichtlich zunächst als Enol reagiert. Mit Zugabe von tertiären Aminen konnte eine Beschleunigung der Palladium/Phosphan-katalysierten Telomerisierung erzielt werden. Zusätzliche Donormoleküle verdrängen den olefinischen Teil der Octadienylliganden vom Metallatom und bewirken darüber hinaus die Umlagerung der η^3 - in die η^1 -Allylgruppe. Dadurch wird die reduktive Eliminierung des Zielprodukts unter gleichzeitiger Rückbildung der aktiven und freien Palladium(0)-Spezies ermöglicht.

2000 postulierten Beller et al. einen erweiterten Reaktionsmechanismus, der Fragen der Chemo- und Regioselektivität der Palladium-katalysierten Telomerisierung von Butadien mit Methanol beantwortet.^{25g} Die Chemoselektivität beschreibt das Verhältnis zwischen Telomerisierungs- zu Dimerisierungsprodukten, während die Regioselektivität das Verhältnis von linearem zu verzweigtem Zielprodukt widerspiegelt. Wichtige Parameter, die die Selektivität beeinflussen, sind unter anderem die Reaktionstemperatur, das Ligand-Metall- und Butadien-Methanol-Verhältnis. Das Verhältnis von Zielprodukten zu den Nebenprodukten sinkt mit steigender Temperatur und wird nicht durch das Verhältnis von Ligand zu Palladium bestimmt. Die Regioselektivität hingegen wird durch die Menge an Ligand entscheidend beeinflusst. Aus diesem beobachteten Effekt resultiert ein erweiterter Reaktionsmechanismus, dargestellt in Schema 2. Ausgehend vom Reaktionsmechanismus, der durch Jolly postuliert wurde, erfolgt ebenfalls zuerst die

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

oxidative Kupplung zweier Butadienmoleküle unter Bildung des η^1, η^3 -Octadiendiyl-Palladium(II)-Komplexes **A**. Daraufgehend die Protonierung durch den Alkohol, welche zum Komplex **B** führt. Ausgehend von der η^2, η^3 -Octadienyl-Palladium(II)-methoxy-Spezies **B** sind nun 3 Reaktionspfade denkbar. Wird die Reaktion ohne hohen Überschuss an Ligand (z.B. Triphenylphosphan) durchgeführt, kann der Katalysezyklus durch Weg 1 beschrieben werden. Es wird folglich Verbindung **C**₁, der thermodynamisch bevorzugte Komplex, gebildet. Der nukleophile Angriff erfolgt dann hauptsächlich am allylisch-terminalen C-1 Atom und daraus resultiert eine Produktmischung mit hohem Anteil an linearem Produkt. Weg 2 beschreibt den Reaktionszyklus in Gegenwart eines hohen Überschusses an Ligand. Durch die zweite Koordination eines Phosphan-Liganden kommt es zum Verlust der Koordination der zweiten Doppelbindung an das Palladium-Zentrum. Verbindung **C**₂ bildet sich dadurch.



Schema 2. Erweiterter Reaktionsmechanismus beschrieben von Beller et al.

Die Addition der Methoxygruppe an die Allylfunktion wird nun nicht mehr durch den Erhalt des thermodynamisch günstigen Chelatringes, wie es in Verbindung **C**₁ der Fall ist, sondern durch elektronische und sterische Parameter bestimmt. Somit ist ein

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

höherer Anteil von verzweigtem Produkt **2** und damit im Vergleich zu Weg 1 eine schlechtere Chemoselektivität bedingt. Weg 3 entspricht der bereits von Jolly beschriebenen reduktiven Eliminierung unter Freisetzung von Octatrien **3**. Mechanistische Arbeiten zum Reaktionsmechanismus katalysiert durch Palladium-Carben Komplexe wurden noch nicht durchgeführt, jedoch ist ein ähnliches Verhalten wahrscheinlich besonders wenn sterisch anspruchsvolle Liganden verwendet werden.^{2f} Dennoch können vereinzelt Unterschiede verzeichnet werden. In der durch Palladium-Carben-Komplexe katalysierten Telomerisierung tritt keine verschlechterte Selektivität auf, wenn der Ligand im Überschuss zum Metall gegeben wird (siehe Kapitel 2). Des Weiteren konnte durch Ralf Jackstell gezeigt werden, dass die Chemo- und Regioselektivität der Telomerisierung von Butadien mit Methanol durch eine Rückreaktion des Methyl-octadienylethers in Gegenwart der aktiven Spezies beeinflusst wird. Die Unterschiede in der Aktivität zwischen Phosphan und N-heterozyklischem Carben (NHC) zeigen sich nicht nur in der Telomerisierungsreaktion sondern zum Beispiel auch in der Olefin-Metathese. Grupp's Katalysatoren erster Ordnung, welche Tricyclohexylphosphan enthalten, wurden durch jene zweiter Ordnung ersetzt, die NH-Carbene beinhalten.²⁶ Die Chemie der N-Heterozyklischen Carbene ist komplexer im Vergleich zu den traditionellen Phosphanen und ermöglicht durch Veränderung von sterischen und elektronischen Eigenschaften an dieser Verbindungsklasse gezielt Einfluss auf die Reaktivität zu nehmen.²⁷ Ein genereller Unterschied, das freie Carben ist üblicherweise viel nukleophiler als Triarylphosphane und bildet stärkere Metall-Ligand Bindungen. Eine reversible Dissoziation, die im Fall der Phosphane möglich ist, ist weniger wahrscheinlich. Die Abtrennung vom Metall erfolgt irreversibel, durch reduktive Eliminierung, und führt zur Desaktivierung des Katalysators. Die elektronischen Eigenschaften im Phosphan werden durch Veränderungen der Reste, R bedingt, während es im NHC-Liganden prinzipiell durch den Heterozyklus gesteuert wird. Benzimidazol- und Triazol-basierte Carbene zeigen eine verminderte Elektronendonierung. Hydrierung der C-2 – C-3 Position oder die Anbindung über das C-4 Atom führen zu einer verstärkten Elektronen-Donorfunktion. Im Hinblick auf sterische Verhältnisse differieren beide Ligandenklassen ebenfalls. Die Substituenten am Phosphan zeigen vom Metall weg und besetzen einen kegelförmigen Raum. Die am Stickstoff gebundenen Gruppen dagegen zeigen zum Metall hin wodurch eine stärkere Abschirmung erreicht wird und ein fächerförmiger Raum besetzt wird. Der

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

sterische Effekt der NH-Carbene ist stark vom Rotationsvermögen der am Imidazolring befindlichen Gruppen abhängig.

2.1.3 Hydroaminierung von Butadien

Die Hydroaminierung^{25c} unterscheidet sich von der Telomerisierung durch das Bilden von 1:1-Addukten aus beispielsweise einem Molekül Butadien und einem Molekül eines Amins. Abbildung 1 zeigt, dass auch andere Nukleophile zur Reaktion gebracht werden können. Derartige Reaktionen werden unter anderem von Palladium in Gegenwart chelatisierender zweizähniger Phosphane (oder eines im Überschuss gegebenen einzähnigen Phosphans) katalysiert.²⁸ Jolly und Mitarbeiter zeigten auch hier am Beispiel der Umsetzung mit Methanol einen Einblick in die Mechanismen der Reaktion (siehe Schema 3). Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den Reaktionen mit Essigsäure und Aminen erhalten.

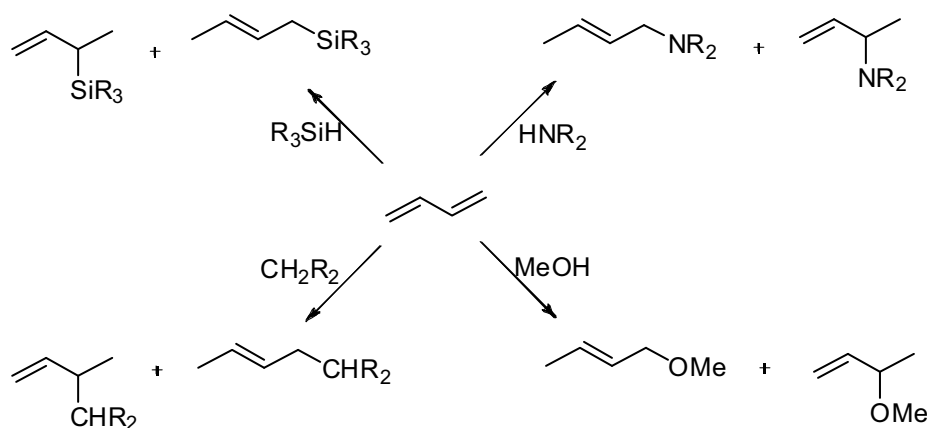
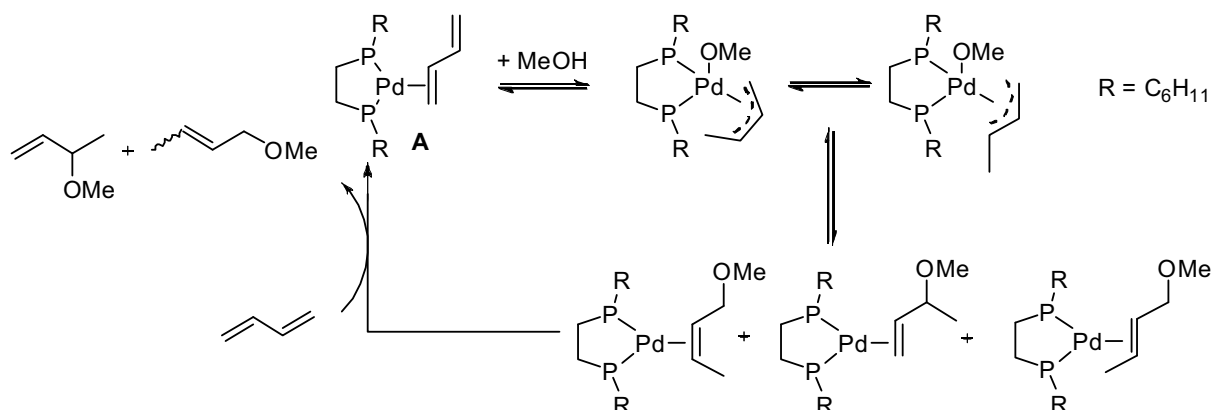


Abbildung 1. 1:1-Umsetzung von Butadien mit verschiedenen Nukleophilen.

Ausgehend von $[Pd\{(C_6H_{11})_2PC_2H_4P(C_6H_{11})_2\}(\eta^2-C_4H_6)]$ -Komplex **A** entsteht bei der Umsetzung mit Methanol nach 3 h bei 100 °C ein Gemisch aus 3-Methoxybuten-Isomeren bei einem Butadien-Umsatz von 40 %. Gebildet werden das verzweigte Isomer und die beiden linearen *trans*- und *cis*-Isomere im Verhältnis von 7:4:1. Eine NMR-Untersuchung der stöchiometrischen Reaktion des η^2 -Butadienpalladium-Komplexes mit Methanol in Tetrahydrofuran ergab, dass mehrere Schritte durchlaufen werden. Bei -80 °C wird zunächst ein anti- η^3 -1-Methoxyallylpalladium-Komplex gebildet, der sich in das syn-Isomer umlagert und anschließend bei ungefähr -30 °C eine reduktive Kupplung zum erwarteten η^2 -Methoxybutenpalladium-Komplex erfährt. Die Reversibilität aller Schritte konnte in unabhängigen Studien mit verschiedenen Methoxybuten-Isomeren gezeigt werden. Diese Olefine werden bei der

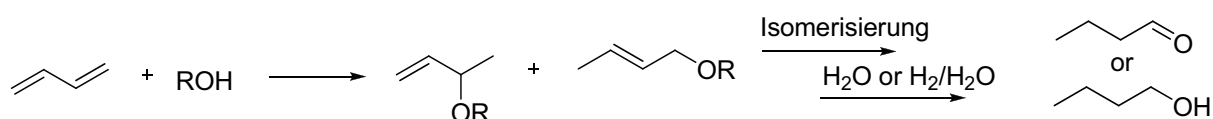
2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Behandlung mit Butadien aus dem Komplex verdrängt und der Reaktionszyklus kann erneut erfolgen.



Schema 3. Mechanistische Untersuchungen.

Die industrielle Potential dieser Reaktion zeigt sich unter anderem in der Anzahl der Patente.²⁹ Werden Alkohole als Nukleophile eingesetzt, resultieren Alkyl- oder Arylbutenylether. Diese Verbindungen können für die Synthese von *n*-Butyraldehyd oder *n*-Butanol verwendet werden (siehe Schema 4). Ersteres wird weltweit in Mengen von über 4 Millionen Tonnen pro Jahr produziert. *n*-Butanol, das als Lösungsmittel für Lacke eingesetzt wird, ist eines der mengenmäßig wichtigsten Folgeprodukte des *n*-Butyraldehyds und wird aus diesem Aldehyd durch Hydrierung gewonnen.



Schema 4. Reaktionsweg zur Bildung von *n*-Butyraldehyd und *n*-Butanol.

Die Hydroaminierung von Butadien führt zu Butenylaminen, diese Produkte können zu Butylaminen oder ebenfalls zu *n*-Butyraldehyd weiterverarbeitet werden. Alkylamine dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika sowie als Antioxidantien für Fette und Öle.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

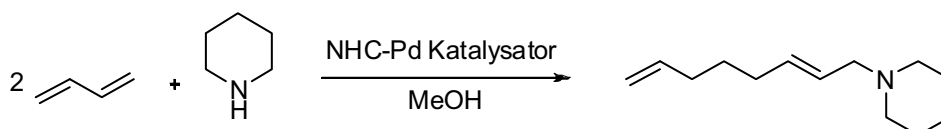
2.2 Eigene Ergebnisse

2.2.1 Telomerisierung von Butadien mit Aminen

Anfänglich wurden die Telomerisierung von Butadien mit Aminen vorwiegend durch Palladium-Phosphan Komplexe katalysiert. In der neueren Literatur, seit 2000,³⁰ finden zusätzlich *N*-heterozyklische Carben (NHC)-Palladium-Komplexe Anwendung. Diese neuartigen Katalysatorsysteme wurden 2002 erstmals in der Telomerisierung von Butadien und Isopren mit Alkoholen verwendet und weisen hohe Aktivitäten und gute Selektivitäten auf. 2003 zeigte die Arbeitsgruppe um Nolan die Reaktivität von kationischen NHC-Palladium Komplexen in der Umsetzung von Butadien mit verschiedenen Aminen. Um die entsprechenden Produkte in guten Ausbeuten zu erhalten, wurden jedoch noch hohe Katalysatormengen von über 0.1 mol% benötigt, welches die Anwendung dieser Reaktion in der Bulk- und Feinchemie unattraktiv erscheinen lässt. Die Wahl des Anions sowie des Lösungsmittels beeinflussen die Reaktivität des getesteten Systems entscheidend. Der aktivste Katalysator zeigt die allgemeine Formel [(IPr)Pd(allyl)]PF₆ (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), wobei der hohe sterische Anspruch der Isopropylgruppen am Carben-Liganden einen beschleunigenden Effekt auf die Eliminierungsreaktion hat, die das Produkt vom Palladiumzentrum entfernt.³¹ Verschiedene sekundäre und primäre Amine wurden getestet. Bei moderaten Reaktionsbedingungen konnten gute Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktionsdauer verlängert sich aber entscheidend bei Minimierung der Katalysatorkonzentration.

Im Vergleich dazu zeigen die definierten Carben-Palladium(0)-Komplexe und entsprechende *in situ*-Systeme, welche an Piperidin als Modellsubstrat in der Telomerisierung von Butadien getestet wurden, eine weitaus höhere Aktivität und führen auch im 0.0005 mol% Bereich noch zum vollständigen Umsatz. Gleichung 2 stellt die Modellreaktion von 1,3-Butadien mit Piperidin dar, die bei allen getesteten Katalysatorsystemen höchst selektiv zum linearen 2,7-Octadienylpiperidin führt. Standardmäßig wurde Methanol als Solvent eingesetzt, welches jedoch als Nukleophil nicht kompetitiv an der Reaktion teilnimmt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Telomerisierung von 1,3-Butadien mit Piperidin in Gegenwart definierter Palladiumkatalysatoren zusammengefasst.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien



Gleichung 2.

Tabelle 1. Telomerisierung von 1,3-Butadien mit Piperidin in Gegenwart definierter Palladium Katalysatoren.

Nr.	Katalysator	[Pd]/ mol%	Ausbeute ^a	Selektivität ^b	TON ^c
			/%	/%	
1	1	0.001	91	99	91000
2	1	0.0005	42	99	84000
3*	1	0.0005	98	99	196000
4	2	0.001	91	99	91000
5	3	0.001	69	99	69000
6	4	0.001	42	99	42000
7	4 + NaBF₄	0.001	47	99	47000
8*	---	---	<1	---	---

Reaktionsbedingungen: 5.5 g Butadien, 10 mL Methanol, 5.6 mL Piperidin (1.12 equiv.), T = 90 °C, t = 20 h, pN₂ = 30 bar, * + 0.005 mol **5**. ^a Ausbeute an Octa-2,7-dienylpiperidin. ^b Selektivität an Octa-2,7-dienylpiperidin. ^c Turnover Number = Ausbeute ^a/100 * (n Butadien / n [Pd]).

Alle verwendeten Katalysatoren sind in Abbildung 2 dargestellt. Exzellente Selektivitäten zum linearen Produkt und Umsätze bis 91 % können mit 1,3-Dimesitylimidazolin-2-ylidenpalladiumtetramethyldivinylsiloxan **1** und mit 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-ylidenpalladiumtetramethyldivinylsiloxan **2** erzielt werden. Letzterer unterscheidet sich durch das Fehlen der Doppelbindung im Heterozyklus. Die dargestellten Komplexe **1**, **3-4** wurden von Ralf Jackstell bezogen, während Komplex **2** in Zusammenarbeit mit Ralf Jackstell synthetisiert und kristallisiert wurde.

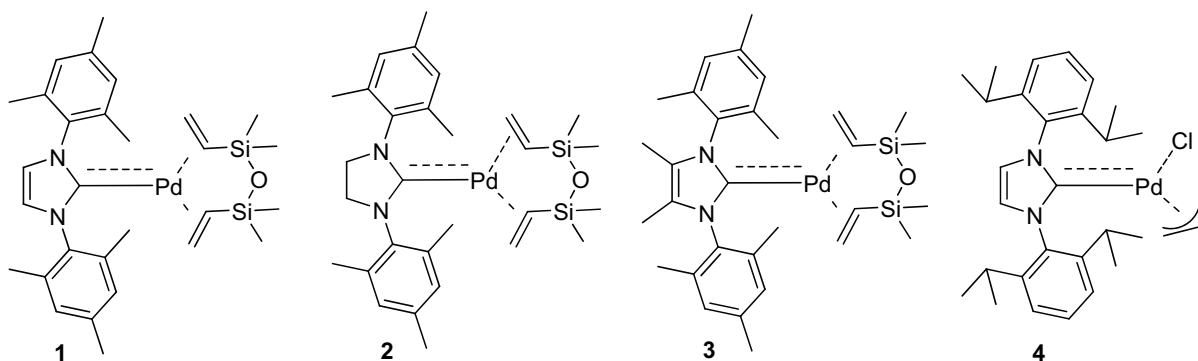


Abbildung 2. Definierte Komplexe in der Telomerisierung von Butadien mit Piperidin.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Unter zusätzlicher Gabe von Ligand (Tabelle 1, Eintrag 2-3) wird auch mit 0.0005 mol% Katalysatorkonzentration eine exzellente Ausbeute von 98 % erreicht. Während der Reaktionslaufzeit tritt an der aktiven Spezies Ligandenabbau ein, dieser kann durch Zusatz von Imidazoliumsalz, das unter Reaktionsbedingungen zum Carben deprotoniert, kompensiert werden. Wird 1,3-Dimesityl-4,5-dimethylimidazolin-2-ylidenpalladiumtetramethyldivinylidisiloxan **3** verwendet, verursachen die sterisch anspruchsvolleren Methylgruppen an C-2 und C-3 Position des Imidazoliumringes einen reduzierten Umsatz (Tabelle 1, Eintrag 5). Der Blindversuch (Tabelle 1, Eintrag 8) beweist, dass ohne Palladiumzusatz keine Reaktion stattfindet. Blindversuche sind bei der Verwendung derart geringer Mengen an Katalysatormetall sinnvoll, um eine mögliche Kontamination des Reaktionsgefäßes durch vorherige Versuche auszuschließen. Im Vergleich zu den Palladium-dvds Komplexen **1-3** zeigt der Allylpalladium(II)-Komplex **4** sowie das kationische Derivat eine deutlich geringere Katalysatoraktivität (Tabelle 1, Eintrag 6-7). Abbildung 3 zeigt die durch Röntgenkristallanalyse erhaltene Struktur des Präkatalysators **2**. Das Palladiumatom nimmt in dieser Verbindung eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsgeometrie ein (CE1-Pd1-CE2 130.9, C1-Pd1-CE1 114.8, C1-Pd1-CE2 114.2; CE1, CE2 – Mittelpunkt der C=C Bindung des Diolefin). Die Bindungslängen von Pd1-C1 entspricht 2.091(3) Å und liegt somit innerhalb des Bereichs der für Komplexe dieser Art gefunden wurde.^{4u}

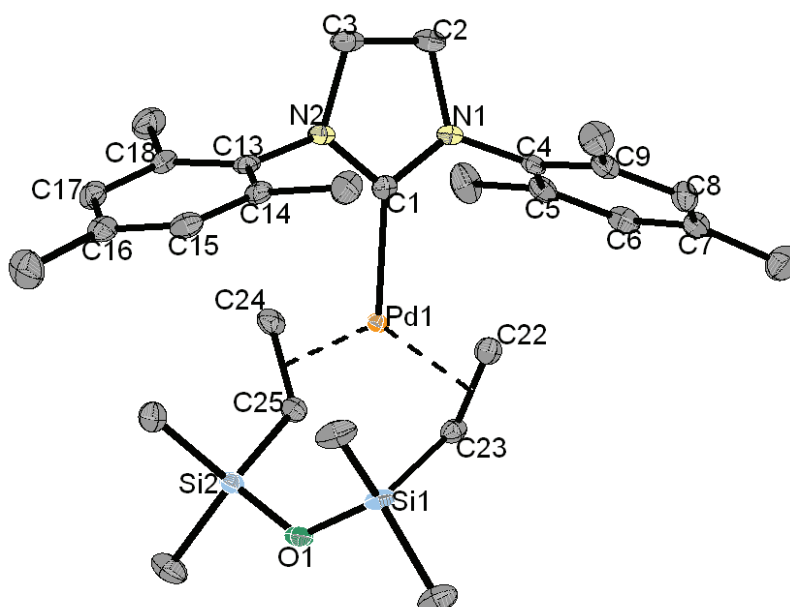


Abbildung 3.

1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden-palladiumtetramethyldivinylidisiloxan **2**.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

In Abbildung 4 ist der Reaktionsverlauf bei verschiedenen Temperaturen über die Zeit dargestellt. Bereits ab einer Temperatur von 70 °C zeigt der Katalysator Aktivität. Bei einer Temperatur von 100 °C ist die Reaktion nach etwa 7 Stunden beendet mit einer Ausbeute von 95 % an Octadienylpiperidin. Die Reaktionen mit Probenahme wurden in einem 160 mL Parr Autoklaven durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen können daher von den Versuchen, welche in einem 100 mL Parr Autoklav durchgeführt wurden, differieren.

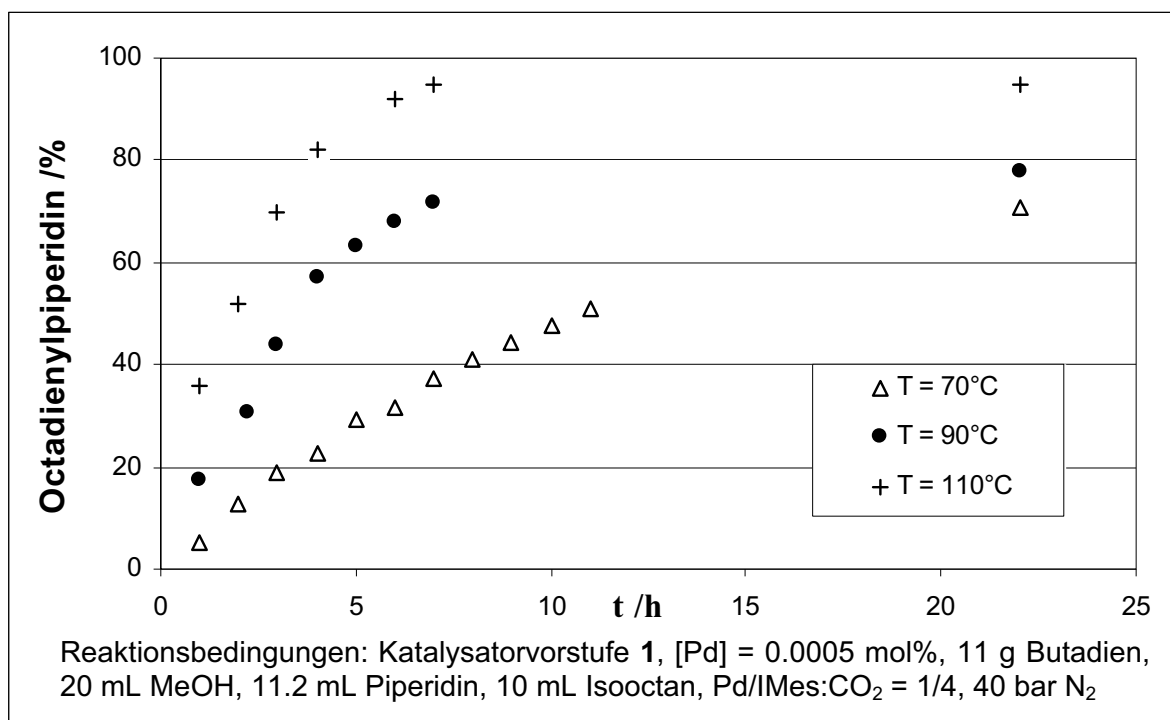


Abbildung 4. Katalysatoraktivität bei verschiedenen Temperaturen.

Im Folgenden untersuchten wir das Verhalten von Komplex **1** im Vergleich zum analogen *in situ*-generierten System. Abbildung 5 zeigt die Telomerisierung von Butadien mit Piperidin bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C. Das *in situ*-System erreicht nach 8 h vollständigen Umsatz zum Zielprodukt, während unter Verwendung des definierten Komplex **1** auch nach mehr als 20 h kein vollständiger Umsatz zu erreichen war. Zu Erklären ist dieser Unterschied in der Aktivität durch den Ligandenabbau vom Komplex **1** während der Reaktion. Dem *in situ* System wurde Ligand im 4-fachen Überschuss zugesetzt, welcher die katalytisch-aktive Spezies über einen längeren Zeitraum vor Desaktivierung schützt und somit den Vorteil gegenüber isolierten Komplexen begründet.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

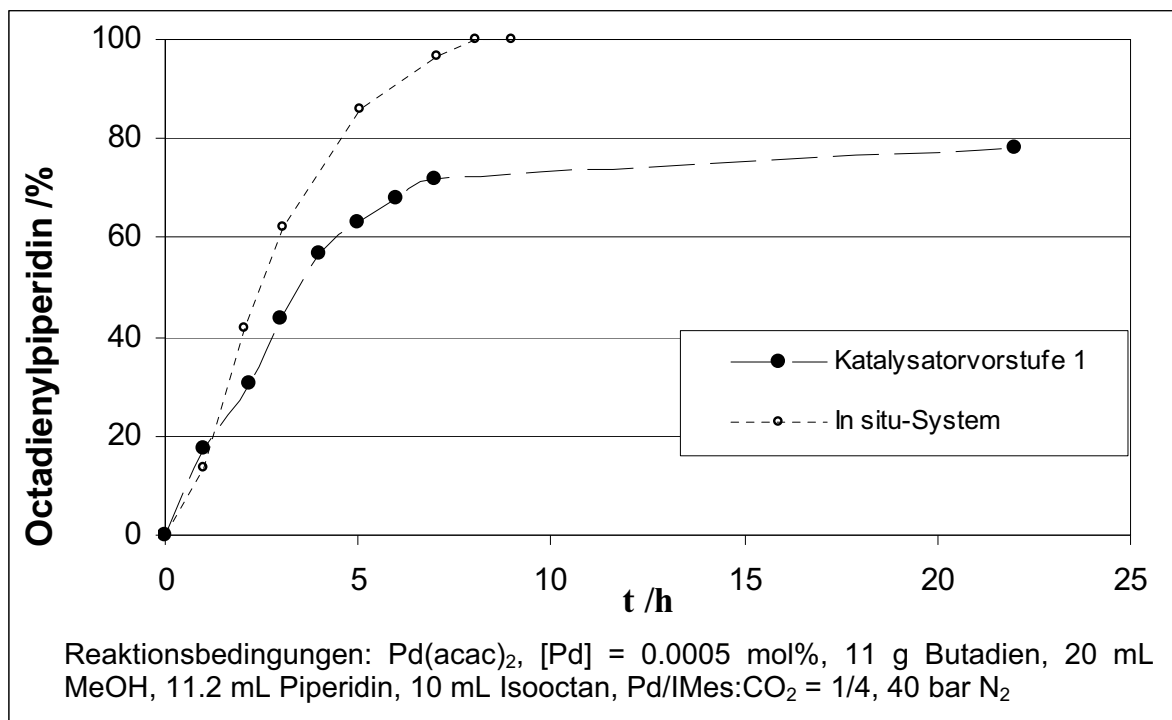


Abbildung 5. Vergleich von *in situ* vs. definiertem Katalysatorsystem.

Aufgrund der verbesserten Katalysatorproduktivität wurden *in situ*-generierte Systeme unter Variation der Liganden näher betrachtet. In Abbildung 6 sind verschiedene Liganden dargestellt, welche in der Telomerisierung von Butadien mit Piperidin getestet wurden. Die Imidazoliumsalze unterscheiden sich sowohl im kationischen als auch im anionischen Teil des Moleküls.

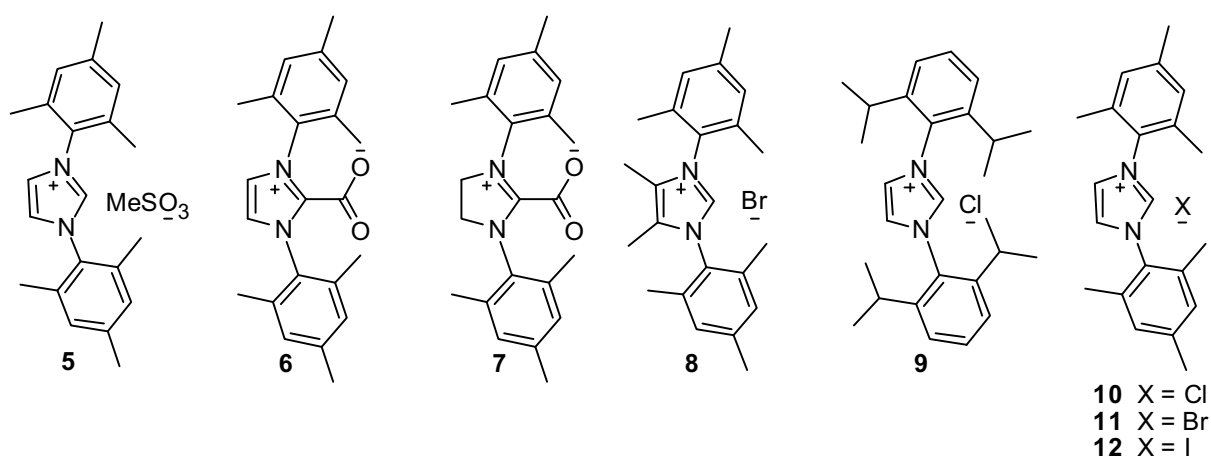


Abbildung 6. Getestete Liganden als *in situ*-System.

Ebenso wurden auch Ylid-CO₂ Addukte (**6,7**) getestet, die aus den deprotonierten Imidazoliumsalzen in Gegenwart von Kohlendioxid gebildet werden. Alle

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

dargestellten Imidazoliumsalze wurden von Ralf Jackstell synthetisiert. Tabelle 2 zeigt die dazugehörigen Ergebnisse auf. Die verwendete Palladiumverbindung und ein Palladium/Ligand-Verhältnis von 1 zu 4 haben sich als effektiv in der Telomerisierung von Butadien mit Alkoholen erwiesen und wurde für alle folgenden Versuche übernommen.

Tabelle 2. Telomerisierung von 1,3-Butadien mit Piperidin in Gegenwart von *in situ*-generierten Palladium-Katalysatoren.

Eintrag	Ligand	Ausbeute/%	TON ^a
1	5	80	160000
2	6	>99	200000
3	7	54	108000
4	PPh₃	61	122000
5	PCy₃	52	104000
6	8	49	98000
7	9	56	112000
8	10	84	168000
9	11	10	20000
10	12	3	6000

Reaktionsbedingungen: 5.5 g 1,3-Butadien, 10 mL MeOH, 5.6 mL Piperidin (1.12 equiv.), T = 90 °C, t = 20 h, pN₂ = 30 bar, Pd/Ligand = 1/4, [Pd] = 0.0005 mol%, (Pd(acac)₂). ^a Turnover Number = Ausbeute / 100 * (n Butadien / n [Pd]).

In Übereinstimmung mit den Resultaten, welche mit den definierten Komplexen erhalten wurden, zeigen auch hier 1,3-Dimesitylimidazoliumsalze die besseren Ergebnisse als 1,3-Dimesityl-4,5-dimethylimidazolium- und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumsalze. Die höchsten Ausbeuten an Octa-2,7-dienylpiperidin wurde mit dem 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden:CO₂ Addukt **6** erzielt (Tabelle 2, Eintrag 2). Die Wahl des Anions im Liganden hat einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Während Anionen wie Mesylat und Chlorid (Tabelle 2, Einträge 1 und 8) bei gleichem Kation in der Katalyse vergleichbare Ergebnisse liefern, wird eine erhebliche Reduzierung der Aktivität bei Bromid und Jodid verzeichnet (Tabelle 2, Einträge 9-10). Gründe für diese Inaktivität können zum einen die gehinderte Bildung der aktiven Spezies aus den 1,3-Dimesitylimidazoliumbromiden und -jodiden zum anderen aber auch die Anbindung der nukleophilen Anionen an das Palladiumzentrum sein. Triphenylphosphan und Tricyclohexylphosphan führen zu Ausbeuten an Produkt im Bereich von 50-60 %

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

(Tabelle 2, Einträge 4-5). Eine weitere Reduktion der Palladiumkonzentration kann erzielt werden, wenn Ligand **6** in einem höheren Palladium/Ligand-Verhältnis eingesetzt wird.

Im Anschluss wurde die Telomerisierung von Butadien mit verschiedenen sekundären Aminen unter optimierten Reaktionsbedingungen getestet. Tabelle 3 zeigt die dazu durchgeführten Ergebnisse auf. Alle dargestellten Edukte konnten in guten bis exzellenten Ausbeuten und sehr guten Selektivitäten umgesetzt werden. Es wurde kein genereller Trend gefunden bezüglich der Unterschiede in der Aktivität der *in situ* gegenüber der isolierten Komplexe. Komplex **1** zeigt mit Pyrrolidin zum Beispiel eine 6 % höhere Ausbeute zum Octadienylpyrrolidin (Tabelle 3, Nr. 1 vrs. Nr. 2) während das Telomer des Diethylamins in höheren Ausbeuten durch das *in situ*-System erhalten wurde (Tabelle 3, Nr. 7 vrs. 8). Durch die Variation der Reste am Amin (aliphatisch, alizyklisch und benzylich) wurden Unterschiede in der Aktivität deutlich sichtbar. Dibenzylamin zeigt eine verminderte Reaktivität. Diallylamin, welches unter analogen Bedingungen getestet wurde, konnte nicht in das entsprechende Telomer überführt werden.

Tabelle 3. Telomerisierung von 1,3-Butadien mit sekundären Aminen.

Nr.	Katalysator	Amin	Ausbeute ^a /%	Selektivität ^b /%
1	1	Pyrrolidin	96	99
2	5/Pd(acac)₂		90	99
3	1	Morpholin	95	99
4	5/Pd(acac)₂		92	99
5	1	Dibenzylamin	81	99
6	5/Pd(acac)₂		78	99
7	1	Diethylamin	85	99
8	5/Pd(acac)₂		89	99
9	1	N-	95	99
10	5/Pd(acac)₂	Methylaminoethanol	93	99
11	1	N-Phenylpiperazin	99	99
12	5/Pd(acac)₂		99	99

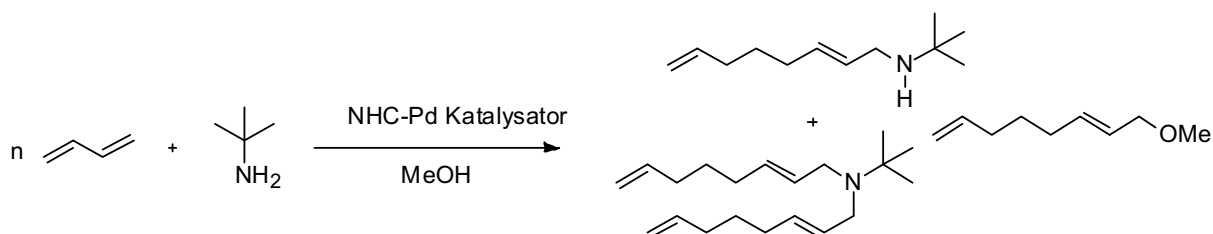
Reaktionsbedingungen: 5.5 g Butadien, 10 mL MeOH, Pd = 0.005 mol%, Pd(acac)₂, 1.12 equiv. Amin, T = 90 °C, t = 20 h, pN₂ = 30 bar. ^a Ausbeute an Octa-2,7-dienylamin. ^b Selektivität zum linearen Octa-2,7-dienylamin.

Gründe für diese Inaktivität könnten eine Koordinierung des Allylamins über die Doppelbindungen an das Palladium-Zentrum beinhalten und somit die Anbindung

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

des Butadiens verhindern. Eine Reduzierung der Elektronendichte am Stickstoffatom bedingt ebenfalls eine reduzierte Aktivität.^{5f} Die Telomerisierung des N-Methylaminoethanol führt selektiv zum N-Octadienyl-N-methylaminoethanol. Eine mögliche Konkurrenzreaktion, die in der Bildung des Octadienyl-N-Methylaminoethylethers resultiert, wurde nicht beobachtet. Dieser Effekt kann der geringeren Nukleophilie des Sauerstoffs im Vergleich zum Stickstoff zugeschrieben werden. Analoge Telomerisierungen von Sauerstoffanaloga mit geringen Palladiumkonzentrationen werden aus diesem Grund unter Zusatz von Base durchgeführt. Da ein Interesse von Seiten der Industrie zu dieser Verbindung besteht, wurden Versuche mit reduzierter Palladiumkonzentration durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass mit einer Palladiumkonzentration von 0.001 mol% ebenfalls ein vollständiger Umsatz des Edukts erreicht werden kann. Bei einer weiteren Reduzierung der Palladiumkonzentration um das 10-fache wurde kein Produkt detektiert. Ein Upscaling im 2 L-Autoklaven erfolgte und es konnten 320 g Zielprodukt zur weiteren Verarbeitung dem Kooperationspartner Evonik-Röhm gesandt werden.

Im Anschluss wurde die Aktivität der Carben-Palladium-Katalysatoren in der Telomerisierung von primären Aminen getestet. Es ist bereits bekannt, dass die Reaktivität der Amine in der Telomerisierung mit Butadien in folgender Richtung abnimmt: Sekundäre Amine > Primäre Amine > Ammoniak. Zusätzlich kommt es unter Verwendung von primären Aminen zur Bildung von Bis(octadienyl)aminen, da zwei N-H-Funktionen zur Verfügung stehen. Die Reaktion der zweiten N-H-Funktion ist zusätzlich noch gefördert durch die Steigerung der Nukleophilie am Stickstoff bedingt durch den +M- und +I-Effekt der bereits gebildeten C-N-Verknüpfung.



Gleichung 3.

Gleichung 3 stellt die Produkte der Telomerisierung von Butadien mit *tert*-Butylamin dar. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse mit unterschiedlichen Aminen zusammengefasst. Auffällig ist, dass bei geringen Palladiumkonzentrationen von 0.005 mol% nur geringe Umsätze zu Ziel- und Nebenprodukten zu verzeichnen sind.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Um genügend Produkt für analytische Untersuchungen zu isolieren, wurden die Versuche zusätzlich mit einer Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% durchgeführt. Die Bildung der Nebenprodukte ist bei hohen Palladiummengen ebenfalls ausgeprägter.

Tabelle 4. Telomerisierung von 1,3-Butadien mit primären Aminen.

Nr.	Katalysator	Amin	[Pd]/ mol%	Ausbeute/ %		
				mono- <i>N</i> - Telomer ^a	di- <i>N</i> - Telomer ^b	O- Telomer ^c
1	1	Adamantylamin	0.005	22	<1	7
2	5/Pd(acac)₂		0.05	63	<1	37
3	1	<i>tert.</i> -Butylamin	0.005	17	1	79
4*	5/Pd(acac)₂		0.05	40	12	0
5	2	Cyclohexylamin	0.005	9	<1	<1
6	6/Pd(acac)₂		0.05	70	15	15
7	1	<i>n</i> -Hexylamine	0.005	17	11	3
8	5/Pd(acac)₂		0.05	55	25	4

Reaktionsbedingungen: 5.5 g Butadien, 10 mL MeOH, * 10 mL MeCN, 1.12 equiv. Amin, Pd(acac)₂, T = 90 °C, t = 20 h, pN₂ = 30 bar, ^a Ausbeute an Octa-2,7-dienylamin. ^b Ausbeute an Bis(octa-2,7-dienyl)amin. ^c Ausbeute an Methoxyocta-2,7-dien.

Methyl-octadienylether, welches durch die Telomerisierung des Lösungsmittels gebildet wird, kann zum Hauptprodukt werden, wie aus Tabelle 4 (Nr. 3) zu entnehmen ist. Um diesem Verhalten entgegen zu wirken, wurde die Reaktion in Acetonitril durchgeführt (Tabelle 4, Nr. 4) und Ausbeuten von 40 % Octadienyl-*tert.*-butylamin resultierten. Ebenfalls als Lösungsmittel geeignet ist *tert.*-Butanol, da es nicht der Telomerisierung mit Butadien unterliegt. Die besten Ergebnisse konnten mit Cyclohexylamin (Tabelle 4, Nr. 6) und Adamantylamin (Tabelle 4, Nr. 2) erzielt werden. Der Einfluss unterschiedlicher Reste am Stickstoff äußert sich in der Selektivität zum Octa-2,7-dienylamin. In Reaktionen mit Adamantylamin konnten nur Spuren des Bisoctadienylamins nachgewiesen werden (Tabelle 4, Nr. 1). Ähnliche Resultate lieferten die Telomerisierungen von Cyclohexyl- und *tert.*-Butylamin. Hier wurden 12-15 % Bis(octa-2,7-dienyl)amin gebildet. Das Edukt mit geringstem sterischen Anspruch im Rest ist Hexylamin und folglich wird hier die höchste Ausbeute an Bis(octadienyl)amin erhalten. Mit Zunahme des sterischen Anspruchs der Reste am Stickstoff kann die Selektivität entscheidend zu Gunsten des Mono-octadienylamins beeinflusst werden.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Die Rhodium-katalysierte Telomerisierung von Butadien mit Aminen war nicht erfolgreich. Zum Einsatz kamen isolierte Rhodium-Carben-Komplexe wie auch *in situ*-Systeme bestehend aus Ligand **6** und $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ oder $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$ im Verhältnis 4/1. In diesem Zusammenhang war es möglich, eine Kristallstrukturanalyse des von Moballigh Ahmad erstmal synthetisierten und charakterisierten 1,3-Di-mesitylimidazolin-2-ylidenrhodiumchlorid(cyclooctadien)-Komplexes zu erhalten (Abbildung 7).

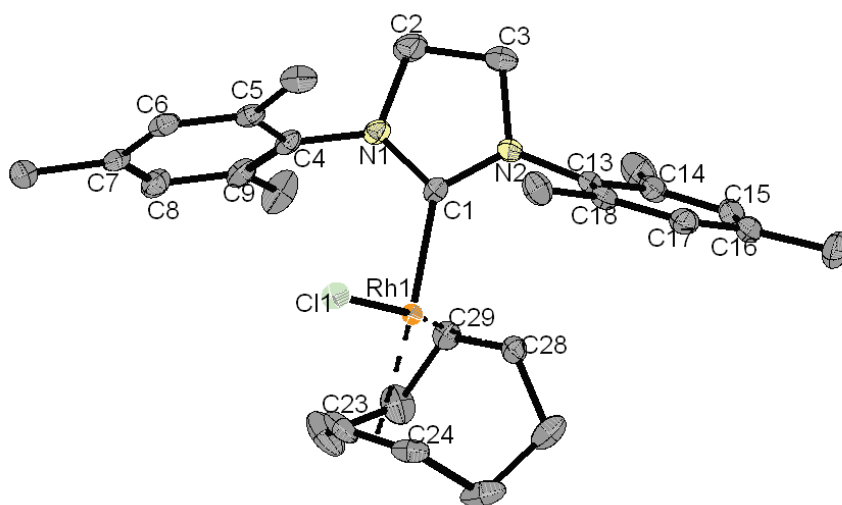


Abbildung 7. 1,3-Di-mesitylimidazolin-2-ylidenrhodiumchlorid(cyclooctadien).

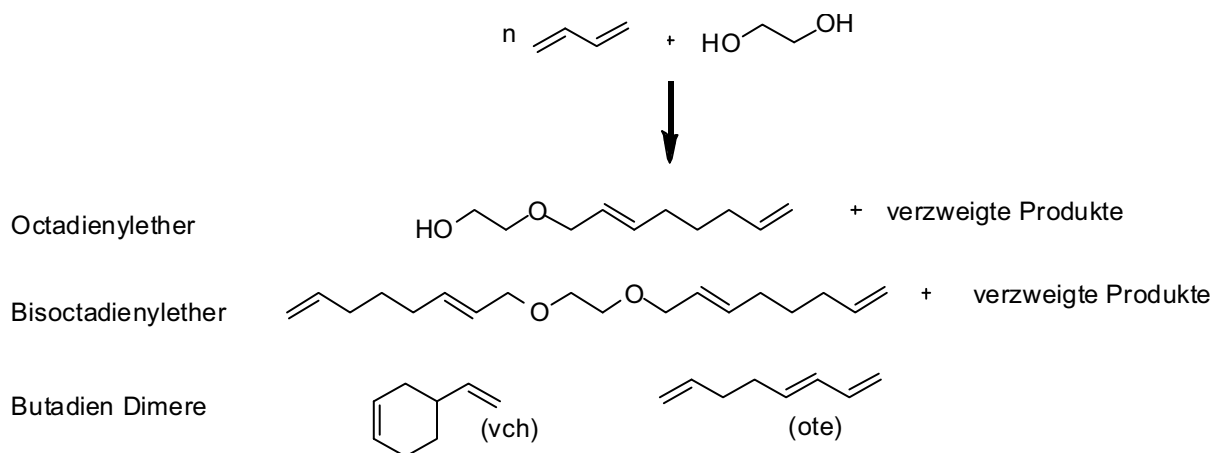
Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (10 mL Methanol; 5.5 g Butadien; 5 mL Piperidin) konnte mit einer Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% an Rhodium keine signifikante Ausbeute an Telomer detektiert werden.

2.2.2 Telomerisierung von Butadien mit Diolen und Glycerin

Substanzen mit mehreren Funktionalitäten bieten die Möglichkeit zusätzlicher Reaktionszentren für Folgereaktionen im Anschluss an die Telomerbildung. In diesem Zusammenhang wurden mit dem Industriepartner Evonik-Röhm Untersuchungen zum Verhalten von Diolen und Glycerin in der Telomerisierung mit Palladium-Carben Komplexen durchgeführt. In der Literatur beschriebene Katalysatoren, die in Reaktionen mit Glycerin, Zuckern und Stärke zum Einsatz kommen, setzen sich aus Palladium modifiziert mit Phosphan-Liganden zusammen. 2003 beschreiben Behr und Urschey die Telomerisierung von Glycerin mit Palladiumacetylacetonat und Triphenylphosphantrisulfonat im wässrigen Medium.^{10b} Mit Katalysatorkonzentrationen von 0.06 mol%, basierend auf Glycerin, konnte eine Gesamtkatalysatorproduktivität von 3300 nach fünf Rezyklierungen erzielt werden.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Das verwendete Katalysatorsystem toleriert weder ansteigenden sterischen Anspruch noch verschiedene funktionelle Gruppen im Substrat. So zeigt zum Beispiel die Telomerisierung von 1,4-Butandiol nur schlechte Umsätze. Weckhuysen et al. beschreiben 2008 die Telomerisierung von unbehandelten und reinem Glycerin durch Palladium in Kombination mit methoxy-funktionalisiertem Triphenylphosphan als aktives Katalysatorsystem. Dabei konnte eine höhere Katalysatorproduktivität von 8545 erreicht werden.^{10d} Die große Anzahl an Patenten demonstriert das Interesse der Industrie an der Telomerisierung von Polyolen.²³ Durch das Vorhandensein zusätzlicher Funktionalitäten im Edukt wird die Kontrolle der Selektivität noch wichtiger. Gleichung 4 zeigt die Haupt- und Nebenprodukte der Telomerisierung von Butadien mit 1,2-Ethandiol. Neben den linearen und zyklischen Dimeren des Butadiens entsteht auch der Bisoctadienylether als Nebenprodukt. 1981 setzte Dzhemilev et al. erfolgreich $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in der Telomerisierung von Butadien mit zyklischen und linearen Diolen ein.⁴ⁱ Die höchsten Ausbeuten an Monoctadienylether in der Umsetzung mit *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiol wurden in *tert.*-Butanol, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erreicht. Die Autoren wiesen darauf hin, dass 1,2-Cycloalkane mit Butadien nur zum Monoctadienylether reagieren, während bei der Umsetzung linearer Alkohole eine Mischung von Mono- und Bisoctadienylethern resultieren.



Gleichung 4.

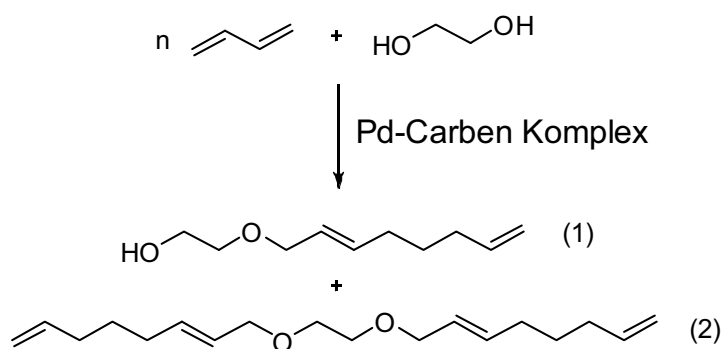
Hohe Katalysatormengen von 0.1 mol% Palladium und der Zusatz von Aktivator, dessen Abtrennung vom Produkt kompliziert ist, verhindern die Nutzung im industriellen Maßstab. 2003 beschrieben Behr et al. die Palladium-katalysierte Telomerisierung von Butadien mit 1,2-Ethandiol im ein- und wässrig zweiphasigen System.^{4t} In einphasiger Reaktionsführung konnte eine hohe Aktivität des

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Katalysators und Linearität der resultierenden Produkte nachgewiesen werden, wenn 1,3-Dimesityl-2-imidazoliumchlorid als Ligand eingesetzt wurde. Mit Katalysatormengen von 0.02 mol% wurde eine Katalysatorproduktivität von 4300 erzielt. Als ein Nachteil des einphasigen Systems wurde auf die Bildung von verhältnismäßig viel Bisooctadienylether verwiesen der mit 45 % zum Gesamtumsatz beiträgt. Im Vergleich dazu wird mit einem Katalysatorsystem das sich aus $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3$ zusammensetzt bei 120 °C ein Verhältnis von Mono- zu Bisooctadienylether von 75 zu 25 erhalten. Zum Gesamtumsatz trägt in hohem Maße auch die Bildung von Octatrien bei. Die Autoren schließen mit der Vermutung, dass gute Selektivitäten zum Mono-octadienylether und hohe Aktivitäten nicht im einphasigen System erreicht werden können. In wässriger, zweiphasiger Reaktionsführung können unter Verwendung von dreifach sulfoniertem Triphenylphosphan (TPPTS) eine Katalysatorproduktivität von 9000 erzielt werden unter mehrfacher Katalysatorrekyclierung.

2.2.2.1 Telomerisierung von 1,2-Ethandiol

In unseren Arbeiten dient die Umsetzung von Butadien (bd) mit 1,2-Ethandiol (ed) als Modellreaktion. Der Einfluss verschiedene Parameter wie Druck, Temperatur, Butadien/1,2-Ethandiol-Verhältnis, Katalysator und Wahl des Lösungsmittels auf den Umsatz und die Selektivität der resultierenden Produkte wurden zu Beginn untersucht. Gleichung 5 zeigt die Hauptprodukte der Modellreaktion. Ein Vorteil der Anwendung von Carben-Liganden stellt die Verminderung von Nebenprodukten wie Octatrien und Vinylcyclohexen dar. Der Anteil an verzweigtem Octadienylether an der Produktmischung ist zudem verschwindend gering (linear/verzweigt = 99/1).



Gleichung 5.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 5 fasst Variationen in den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Butadien/1,2-Ethandiol-Verhältnis) zusammen. In Abbildung 8 sind die Umsätze nach verschiedenen Reaktionszeiten und Temperaturen dargestellt. Aus dem Umsatz/Zeit-Diagramm ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ersichtlich. Während bei 60 °C auch nach 24 Stunden nur geringer Umsatz zu verzeichnen ist (bis 4 %), werden bei 80 °C und 100 °C vollständige Umsätze erreicht.

Tabelle 5. Variation der Reaktionsbedingungen.

Nr.	T /°C	bd/ 1,2-ed	t /h	Ausbeute		Chemoselektivität (1)/ %
				(1)/ %	(2)/ %	
1	60	2/1	24	4	0	---
2	80	2/1	24	55	33	63
3	100	2/1	24	61	28	69
4*	80	1/1	20	76	21	78
5	80	5/1	24	57	23	71

Reaktionsbedingungen: 160 mL Autoklav, Katalysatorvorstufe **1**, [Pd] = 10 ppm, Ligand **10** = 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid, Pd/Ligand = 1/10, 5 mL an 0.5mol% $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (1,2-ed), 15 mL THF, * 10 mL an 0.5 mol% $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 10 mL THF, Ausbeuten berechnet auf Butadien. Chemoselektivität (1) = Ausbeute (1)/[Ausbeuten ((1) + (2) + Octatrien + 4-Vinylcyclohexen)]

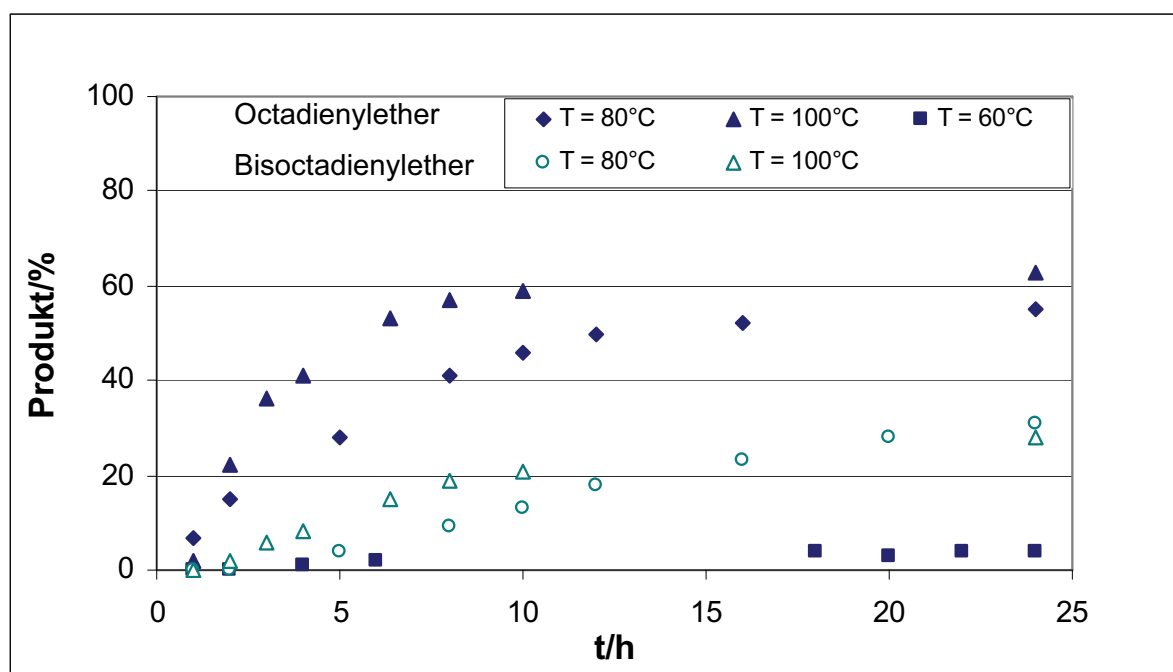


Abbildung 8. Umsatz/Zeit-Diagramm bei verschiedenen Temperaturen.

Im Vergleich zur Telomerisierung mit Methanol fällt die geringere Reaktivität bei niedriger Temperatur auf. Wird Methanol als Nukleophil eingesetzt, kann die

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Reaktion bereits mit einer Temperatur von 50 °C durchgeführt werden. Diese Inaktivität könnte durch eine bidentate Koordination des Eduktes an das Palladiumzentrum erklärt werden. Wird der Präkatalysator im THF/Edukt-Gemisch gelöst, wäre ein Austausch des Spacerliganden (Acetylacetonat oder Tetramethyldivinylidisiloxan) durch das bidentate 1,2-Ethandiol denkbar wodurch eine zusätzliche Stabilisierung des Palladium-Carben Komplex erreicht wird. Die Bildung von Bisoctadienylether in größerem Umfang lässt auf einen leichten Zugang der katalytisch, aktiven Spezies zur zweiten Hydroxylgruppe schließen. Obwohl noch Ausgangsstoff in Form von 1,2-Ethandiol in der Lösung vorhanden ist, entsteht bereits bei einer Ausbeute von 43 % Octadienylether jeweils 9 % Bisoctadienylether. Temperaturen von 80 °C und 100 °C ermöglichen die Bildung der aktiven Spezies. Die Reaktion ist nach 16 h beendet. Wird 1,2-Ethandiol zu Butadien im Überschuss gegeben, zum Beispiel im Verhältnis 1/1, kann die Chemoselektivität zum Mono(octadienyl)ether verbessert werden (Tabelle 5, Nr. 2 vrs Nr. 4). Eine Verbesserung bis zu 15 % ist mit dieser Modifikation möglich.

Tabelle 6. Druckvariationen in der Telomerisierung von Butadien mit 1,2-Ethandiol.

Nr.	pN ₂ /bar	Butadien /Substrat	Ausbeute		Chemoselektivität (1) /%
			(1)/ %	(2)/ %	
1	15	2/1	43	9	83
2	30	2/1	60	30	67
3	45	2/1	57	24	70

Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Katalysatorvorstufe **1**, [Pd] = 0.001 mol%, Ligand **10** = 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid, Pd/Ligand = 1/10, 5 mL an 0.5mol% C₂H₄(ONa)₂/C₂H₆O₂, 15 mL THF, T = 80 °C. Chemoselektivität (1) = Ausbeute (1)/[Ausbeuten ((1) + (2) + Octatrien + 4-Vinylcyclohexen)]

Des Weiteren wurden der Druck sowie das Lösungsmittel variiert. Die Tabellen 6 und 7 fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Als optimale Reaktionsbedingung stellte sich ein Stickstoffdruck von 30 bar sowie Tetrahydrofuran als Lösungsmittel heraus. Bei Drücken unterhalb von 30 bar befindet sich das Butadien nicht vollständig in der flüssigen Phase und kann somit auch nicht umgesetzt werden. *tert.*-Butanol und Dioxan sind auch als Lösungsmittel geeignet. Der Einsatz des Ersteren führt jedoch zu einer vermehrten Bildung von Bisoctadienylether (Tabelle 7, Nr. 1).

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 7. Lösungsmittel-Screening.

Nr.	Solvent	Ausbeute/ %		Chemoselektivität (1) /%
		(1)	(2)	
1	^t BuOH	56	37	60
2	THF	60	30	67
3	DMF	24	3	89
4	Dioxan	60	28	68

Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Katalysatorvorstufe **1**, [Pd] = 0.001 mol%, Ligand **10** = 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid, Pd/Ligand = 1/10, 5 mL an 0.5 mol% C₂H₄(ONa)₂/C₂H₆O₂, V Lösungsmittel = 15 mL, T = 80 °C. Chemoselektivität (1) = Ausbeute (1)/[Ausbeuten ((1) + (2) + Octatrien + 4-Vinylcyclohexen)]

Die Modellschubstanz kann auch durch ein *in situ*-System vollständig mit Butadien umgesetzt werden. Der Vorteil eines *in situ*-Verfahrens ist zum einen die höhere Aktivität, da Liganden, die während der Reaktion verbraucht werden, ersetzt werden können, zum anderen die leichtere Handhabung und Lagerung der Katalysatorvorstufen. Tabelle 8 zeigt die dazu durchgeführten Versuche. Verschiedene Palladiumverbindungen sowie Liganden wurden auf deren Aktivität getestet.

Tabelle 8. *In situ* Reaktionsbedingungen.

Nr.	Ligand	Ausbeute/ %			Chemoselektivität (1)/%
		(1)	(2)	Ote	
1 ^a	10	60	31	1	65
2 ^b	10	14	1	0	88
3	10	63	33	2	64
4	11	24	2	0	89
5	5	58	33	1	63
6	6	61	37	2	61
7	7	61	33	2	63
8	8	16	1	0	89
9	9	46	9	4	78
10	PPh₃	38	6	12	68
11	P(o-MeOPh)₃	58	21	2	72
12	P(p-MeOPh)₃	50	13	23	58

Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Pd(acac)₂, [Pd] = 0.001 mol%, Pd/Ligand = 1/10, 5 mL an 0.5 mol% C₂H₄(ONa)₂/C₂H₆O₂, 15 mL THF, T = 80 °C, ^a Pd(OAc)₂, ^b Pd(TMEDA)Cl₂. Chemoselektivität (1) = Ausbeute (1)/[Ausbeuten ((1) + (2) + Octatrien + 4-Vinylcyclohexen)]

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Die katalytisch aktive Spezies kann sowohl aus Palladiumbisacetat oder Palladiumbisacetylacetonat gebildet werden. Palladium(TMEDA)bischlorid ist als Palladiumprecursor ungeeignet, da eine schlechte Löslichkeit in Tetrahydrofuran besteht. Neben verschiedenen substituierten Imidazoliumsalzen (dargestellt in Abbildung 5) wurden auch Phosphane getestet. Die Anionen beeinflussen auch in der Telomerisierung von Diolen die Aktivität des Katalysators. Das *in situ*-System Pd(acac)₂/10 Äquivalente **11** führt nur zu geringer Produktbildung. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten wurden bereits im Kapitel 2.2.1 beschrieben. Sterisch anspruchsvolle Liganden (**9**) zeigen ebenfalls nur mäßige Umsätze (Tabelle 8, Nr. 9). Die Substitution der C-2 und C-3 Positionen im Heterozyklus mit Methylgruppen führt in der Katalyse zu einer weiteren Reduzierung der Aktivität (Tabelle 8, Nr. 4 vrs. Nr. 8). Vollständiger Umsatz wurde mit 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid und -mesylat sowie mit den Ylid-CO₂ Addukte **6** und **7** erzielt. Werden Triphenylphosphan und Tri(*para*-methoxyphenyl)phosphan als Liganden verwendet, resultieren erhöhte Ausbeuten an Octatrien (Ote). Vinylcyclohexen (Vch), das in der Diels-Alder Reaktion aus zwei Molekülen Butadien gebildet wird, konnte nur in Spuren von <1% in allen durchgeführten Versuchen nachgewiesen werden. Vollständige Umsätze wurden mit dem *in situ*-System Pd(acac)₂/10 Äquivalente **10** erhalten, jedoch ist die Chemoselektivität gegenüber dem Monooctadienylether (**1**) mit 64% vergleichsweise gering. Die Chemoselektivität zum Zielprodukt ist vom Gesamtumsatz der Reaktion abhängig. Vollständiger Umsatz an Butadien führt zu einer intensiven Bildung von Bis(octadienyl)ether. Phosphan-Liganden mit Methoxygruppen in *ortho*- oder *para*-Position des Phenylrings zeigen im Vergleich zum unsubstituierten Triphenylphosphan einen gesteigerten Umsatz. Neben einem elektronischen Effekt, den die elektronenschiebenden Methoxygruppen ausüben, spielt auch die Position am Phenylring eine entscheidende Rolle. In *para*-Position bewirken Methoxygruppen nicht nur eine gesteigerte Aktivität des Katalysators, es wird auch in größeren Mengen Octatrien gebildet.

Um eine Unterscheidung im Hinblick auf die Aktivität vornehmen zu können, wurden die aktivsten *in situ*-Systeme mit einer reduzierten Katalysatorkonzentration von 0.0002 mol% unter den Reaktionsbedingungen beschrieben in Tabelle 8 (Abbildung 9) untersucht. Es zeigt eindeutig die katalytische Überlegenheit der Carben-Systeme gegenüber den Phosphan-Liganden.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Pd(acac)₂/ (<i>p</i>-MeOPh)₃P Ausbeute (1): 25% Chemoselek.(1): 71%	Pd(acac)₂/ 10 Ausbeute (1): 36% Chemoselek.(1): 88%	Pd(acac)₂/ 6 Ausbeute (1): 51% Chemoselek.(1): 77%
Aktivität ansteigend →		
Pd(acac)₂/ (<i>o</i>-MeOPh)₃P Ausbeute (1): 0 %	Pd(acac)₂/ 7 Ausbeute (1): 35% Chemoselek.(1): 88%	Pd(acac)₂/ 5 Ausbeute (1): 46% Chemoselek.(1): 79%

Abbildung 9. Reaktivitätsstudie bei Katalysatorkonzentrationen von 0.0002 mol%.

Verschieden substituierte Edukte wurden im Anschluss untersucht. Unterschiede in Aktivität und Chemoselektivität resultieren abhängig vom gewählten Substrat. Einfluss nehmende Parameter sind die Länge der verbrückenden Alkylkette zwischen den zwei Hydroxylgruppen und der Reaktivitätsunterschied zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen.

2.2.2.2 Telomerisierung weiterer 1,2-Diole

1,2-Cyclohexandiol (1,2-CHD) und 1,2-Propandiol (1,2-PD) wurden zusätzlich zum 1,2-Ethandiol getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Bei der Verwendung von 1,2-Propandiol treten im Octadienylether (Oe) unterschiedliche Bindungsmodi auf, da sowohl die primäre (n1) als auch die sekundäre (n2) Hydroxylgruppe zur Reaktion zur Verfügung stehen. Die Bildung von verzweigten Produkten konnte nur im Spurenbereich nachgewiesen werden (< 2 %).

Tabelle 9. Telomerisierung von 1,2-disubstituierten Edukten.

Nr.	Edukt	Butadien/ 1,2-Diol	Ausbeute /%			Chemoselektivität (Oe)/%	n1/n2/iso
			Oe	Bis-oe	Ote		
1	1,2-PD	2/1	67	19	3	75	84/15/1
2	1,2-PD	1.5/1	77	14	2	83	82/16/2
3	1,2-PD	1/1	83	10	2	87	81/17/2
4 ^a	1,2-PD	1.8/1	86	8	<1	91	84/15/1
5 ^b	1,2-CHD	2/1	26	<1	<1	96	---
6 ^c	1,2-CHD	2/1	50	3	<1	94	---

Reaktionsbedingungen: : 100 mL Autoklav, Pd(acac)₂, [Pd] = 0.001 mol%, Pd/10 = 1/10, T = 80 °C; pN₂ = 30 bar; 5 mL Standard; V THF = 15 mL; t = 16 h; ^a 200 g Butadien, 150 mL THF; 152 mL Edukt (enthalten 1 mol% Natrium); ^b 10 g Edukt (enthalten 1 mol% Natrium), 25 mL ^tBuOH; ^c 10 g Edukt (enthalten 1 mol% KO^tBu), 25 mL ^tBuOH. Chemoselektivität (Oe) = Ausbeute (Oe)/[Ausbeuten ((Oe) + (Bis-oe) + Ote + Vch)]

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

In folgender Reihe wird eine Abnahme des Umsatzes unter gleichzeitiger Zunahme der Chemoselektivität bezüglich des Octadienylethers verzeichnet: 1,2-Ethandiol > 1,2-Propylendiol > 1,2-Cyclohexandiol. Letztgenanntes Edukt kann mit einer Chemoselektivität von 94 % zum linearen *trans*-Cyclohexyl-2-hydroxy-1-octa-2,7-dienylether umgesetzt werden, dabei werden Ausbeuten von bis zu 50% erreicht. Durch einen Wechsel der Base von Natriumalkoholat zu Kalium-*tert.*-butylat konnte der Umsatz an Butadien erhöht werden wobei auch der Bis(octadienyl)ether isoliert wurde (Tabelle 9, Nr. 6). Der Anstieg der Chemoselektivität kann mit den Unterschieden in der Reaktivität zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen in Zusammenhang gebracht werden. Dieser Effekt ist bereits bekannt und wurde in einer vorangehenden Arbeit zur Palladium-katalysierten Telomerisierung von Alkoholen bereits diskutiert.^{4u} Im Fall von *trans*-1,2-Cyclohexandiol kann ein zusätzlicher Einfluss der *trans*-Orientierung auf die Chemoselektivität nicht ausgeschlossen werden. In Zusammenarbeit mit Ralf Jackstell konnten 300 g 2-Hydroxypropyl-1-octa-2,7-dienylether synthetisiert (Tabelle 8, Nr. 4) und dem Industriepartner Evonik-Röhm zur Verfügung gestellt werden.

2.2.2.3 Telomerisierung von 1,3-Diolen

1,3-Propandiol und 1,3-Butandiol wurden als Vertreter dieses Substitutionsmusters getestet. Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgezeigt.

Tabelle 10. Telomerisierung von 1,3-disubstituierten Edukten.

Nr.	Edukt	T/°C	Ausbeute /%				Chemoselektivität (Oe)/%	n1/n2/iso
			Oe	Bis-oe	Ote	Vch		
1	1,3-PD	80	46	10	<1	<1	82	---
2	1,3-PD	100	50	12	3	3	74	---
3	1,3-BD	80	61	4	<1	<1	94	85/13/2
4 ^a	1,3-BD	80	71	7	4	<1	87	83/15/2
5	1,3-BD	100	63	5	6	<1	85	82/16/2
6 ^b	1,3-BD	80	59	4	<1	<1	94	81/17/2
7 ^c	1,3-BD	80	65	4	<1	<1	94	81/17/2
8 ^{c,d}	1,3-BD	80	65	3	5	<1	89	95/2/3

Reaktionsbedingungen: Pd(acac)₂ (0.001 mol%); Butadien/Edukt = 2/1; 10 mL Edukt (enthalten 1 mol% Natrium), Ligand **10** = 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid (L/Pd=10/1); pN₂ = 30 bar; 5 mL Standard; V THF = 15 mL; t = 16 h; ^a t = 40 h; ^b 10 mL Edukt (enthalten 2 mol% Natrium); ^c 10 mL Edukt (enthalten 1 mol% KO^tBu); Ausbeuten auf Butadien berechnet. ^d Pd(acac)₂ (0.00066 mol%),

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Butadien/Edukt = 3/1; Ausbeuten von Oe, Bis-oe auf 1,3-BD berechnet. Chemoselektivität (Oe) = $\text{Ausbeute (Oe)} / [\text{Ausbeuten ((Oe) + (Bis-oe) + Ote + Vch)}]$

Butadien reagiert nicht unter vollständigen Umsatz mit 1,3-Propandiol. Auch eine Temperaturerhöhung führt nicht zu einer vermehrten Produktbildung, sondern äußert sich stattdessen in der Bildung von Octatrien und Vinylcyclohexen. Im Vergleich zu 1,2-Ethandiol und 1,4-Butandiol zeigt 1,3-Propandiol die schlechteste Reaktivität. Von Seiten des Kooperationspartners wurde Interesse an einem Katalysator bekundet, der Substrate sowohl aktiv als auch selektiv zum Monoether telomerisieren kann. Da im Fall von 1,3-Butandiol bei Temperaturen von 80 °C und einer Reaktionszeit von 16 h bereits eine Chemoselektivität von 94 % möglich ist, wurde im Folgenden untersucht, ob auch die Ausbeute an dem Zielprodukt verbessert werden kann. Auffällig ist, dass sowohl die Variation der Base als auch eine Temperaturerhöhung keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtumsatz an Butadien haben (Tabelle 10, Nr. 3, 6 und 7). Wird die Reaktionslaufzeit jedoch verlängert kann eine leichte Umsatzsteigerung erzielt werden (Tabelle 10, Nr. 4). Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass es sich um eine Hemmung der aktiven Spezies durch Edukt oder Produkt handeln kann. Durch die Gabe von überstöchiometrischen Mengen an Butadien (> 2 Äquivalente Butadien bzgl. 1 Äquivalent Diol) kann die Komplexbildung eines „Konkurrenz-moleküls“ am aktiven Zentrum verhindert werden. In Tabelle 10, Nr. 8 wurde eine Reaktion mit Butadien im Überschuss durchgeführt. Die verwendete Palladium- und Ligandmenge wurde beibehalten. Die Ausbeuten an Oe und Bis-oe sind mit zuvor durchgeführten Reaktionen vergleichbar. Eine signifikante Verbesserung der Ergebnisse wurde nicht erzielt. Auffallend ist, dass bezüglich der Regioselektivität der Octadienylether (Oe) Unterschiede auftreten. Die Etherbildung tritt verstärkt am primären Sauerstoffatom auf.

2.2.2.4 Telomerisierung von 1,4-Diolen

1,4-Butandiol und 1,4-Pentandiol wurden als Vertreter der 1,4-disubstituierten Edukte in der Telomerisierung verwendet. In Abbildung 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

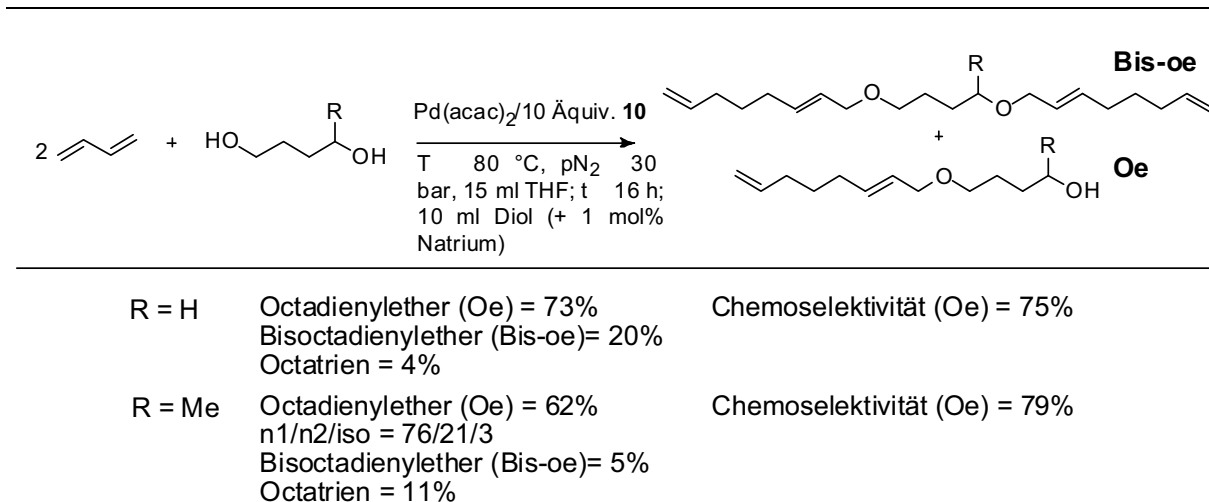


Abbildung 10. Telomerisierung von 1,4-disubstituierten Edukten.

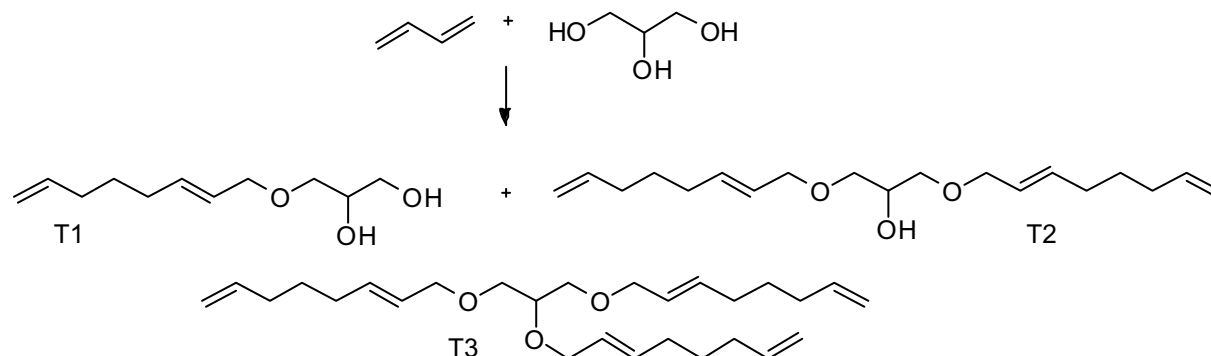
Butadien reagiert mit 1,4-Butandiol unter vollständigen Umsatz. Die Chemoselektivität zum Octadienylether beträgt bereits 75 %. Im Vergleich dazu konnte 1,2-Ethandiol ebenfalls unter vollständigen Umsatz an Butadien mit einer Chemoselektivität von 65 % telomerisiert werden. Eine Verlängerung der Alkylkette auf 4 Methylengruppen wirkt sich daher positiv auf die Selektivität aus. 1,4-Pentandiol zeigt eine ähnliche Ausbeute an Octadienylether verglichen mit 1,3-Butandiol, durch vermehrte Bildung von Octatrien wird jedoch eine reduzierte Chemoselektivität erhalten. Durch das Etablieren einer zweiphasigen Reaktionsführung könnte eine Verbesserung der Ausbeute an Zielprodukt erreicht werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Reaktionen in Octan/1,4-Butandiol und Propylencarbonat/1,4-Butandiol durchgeführt. Die Reaktion in Propylencarbonat verläuft unter geringem Umsatz, Telomere werden nur in Spuren detektiert. Die Reaktion in Octan verläuft unter schlechteren Ausbeuten (Oe = 57 %; Bis-oe = 22 %; Chemoselektivität (Oe) = 71 %) und gleichbleibender Selektivität zu den bekannten Produkten.

2.2.2.5 Telomerisierung von Glycerin

Die Telomerisierung von Glycerin zeichnet sich durch die Bildung von drei möglichen Produkten aus, da zwei primäre und eine sekundäre Hydroxylgruppe im Molekül vorhanden sind. Die Ergebnisse verschiedener Reaktionen unter Variation des Lösungsmittels und des Butadien/Glycerin-Verhältnis sind in Tabelle 11 dargestellt.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 11. Telomerisierung von Glycerin.



Nr.	Butadien/ Glycerin	Ausbeute / %			Chemoselektivität / %	Lösungsmittel (mL)
		T1	T2	T3		
1	1.8/1	38	20	2	63 (T1)	DMSO(20)
2	1.8/1	49	47	4	49 (T1)	<i>t</i> BuOH (20)
3	1.8/1	41	20	5	62 (T1)	DMF (20)
4	1/1	59	39	2	59 (T1)	<i>t</i> BuOH (10)
5*	4/1	10	62	17	70 (T2)	<i>t</i> BuOH (20)
6*	6/1	44	13	---	77 (T1)	<i>t</i> BuOH (20)

Reaktionsbedingungen: [Pd(IMes)dvds] = 0.002 mol%, Ligand = **10**, Ligand/Pd = 10/1, T = 80 °C, pN₂ = 30 bar, Bd/Glycerin = 1.8/1, t = 20 h, 0.33 mol% C₃H₅(ONa)₃/C₃H₅(OH)₃, Ausbeuten auf Butadien berechnet, * Ausbeuten auf Glycerin berechnet, TON = Ausbeute T1/100*(nGlycerin/n[Pd])+(2* Ausbeute T2/100*(nGlycerin/n[Pd]))+ (3* Ausbeute T3/100*(nGlycerin/n[Pd])).

Die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels ist von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des Katalysators. In Tetrahydrofuran, Acetonitril und Diethylenglycoldimethylester konnten nur Spuren der Produkte T1 und T2 detektiert werden, da es zur Bildung einer zweiphasigen Reaktionslösung kam. In DMSO und DMF werden Umsätze an Butadien von 60-66 % erzielt mit Chemoselektivitäten von 62-63 % an Monotelomer (T1). *tert.*-Butanol als Reaktionsmedium ermöglicht vollständigen Umsatz an Butadien unter vermehrter Bildung des Ditelomers (T2). Der gleiche Effekt wurde bereits unter Verwendung von 1,2-Ethandiol beobachtet. Mit Variation des Butadien/Glycerin-Verhältnisses können selektiv unterschiedliche Telomere als Hauptprodukt isoliert werden. Wird Butadien im hohen Überschuss zu Glycerin gegeben (Tabelle 11, Nr. 6), resultiert eine verminderte Aktivität des Katalysators. N-Heterozyklische Carben-Palladium-Komplexe zeigen in der Katalyse wiederum die höchste bis dato in der Literatur beschriebene Katalysatorproduktivität. 26600 Reaktionszyklen werden durchlaufen, wenn ein 1:1-Verhältnis von

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 12. Telomerisierung von Methacrylsäure-2-hydroxyethylester.

Nr.	[Pd] /mol%	T /°C	Umsatz ^a /%	A /%	B /%	Zusatz
1 ^b	0.002	80	70	16	8	1mol% Natrium
2 ^b	0.002	80	70	19	9	1mol% KO ^t Bu
3	0.005	40	57	8	4	1mol% KO ^t Bu
4 ^b	0.005	40	80	27	10	1mol% KO ^t Bu
5	0.005	60	77	27	11	1mol% KO ^t Bu
6	0.005	100	---	---	---	1mol% KO ^t Bu
7 ^c	0.005	60	72	17	9	1mol% Natrium
8	0.015	60	74	31	8	1mol% KO ^t Bu
9 ^d	0.005	60	44	<1	---	0.1mol% KO ^t Bu
10 ^d	0.005	60	10	---	---	---
11	0.005	60	61	3	<1	2mol% KO ^t Bu
12 ^e	0.005	80	22	<1	---	0.5mol%TEMPOL

Reaktionsbedingungen: Katalysatorvorstufe **1**, Ligand **10** = IMesCl, Ligand/Pd = 10/1, V THF = 15 mL, V Isooctan = 5 mL, pN₂ = 30 bar, Butadien/Substrat= 2/1, t = 20 h, ^a bezogen auf Methacrylsäure-2-hydroxyethylester, ^b t = 44 h, ^c Katalysatorvorstufe **4**, NaBF₄ (2 Äquiv. bzgl. [Pd]), ^d Butadien/Substrat = 4/1, ^e ohne Lösungsmittel.

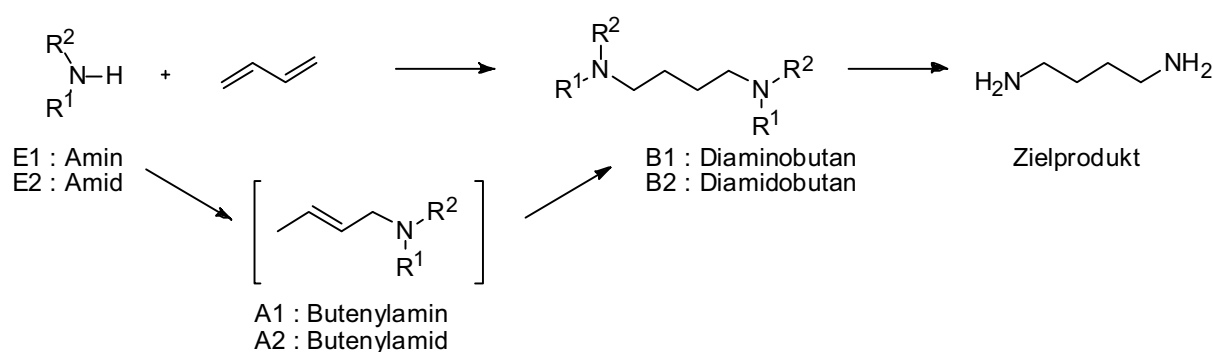
Der Bis(octadienyl)ether (**C**) wurde in den durchgeführten Reaktionen nur im Spurenbereich detektiert. Eine Temperatur von 60 °C hat sich als positiv für die Selektivität erwiesen, da das Telomer in größerem Umfang gebildet wird. Bei einer Temperatur von 40 °C wird eine längere Reaktionslaufzeit benötigt, ohne signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 0.005 mol% auf 0.015 mol% hat keinen nennenswerten Effekt auf den Umsatz oder die Selektivität. Die Verwendung einer anderen literaturbekannten Katalysatorvorstufe (Tabelle 12, Nr. 7) führt zu gleichen Haupt- und Nebenprodukten unter leicht vermindertem Umsatz. Die Veränderung der Basenkonzentration durch Zusatz von 0.1 mol% oder 2 mol% Kalium-*tert.*-butylat bezüglich des Methacrylsäure-2-hydroxyethylesters führte zu einer verminderten Ausbeute an Zielprodukt. Auch eine Erhöhung des Butadien/Substrat-Verhältnisses erwies sich nicht als vorteilhaft. Da die Nebenreaktion der Umesterung durch Säuren oder Basen katalysiert wird, wurde die Reaktion auch ohne Zusatz von Base durchgeführt (Tabelle 12, Nr. 10). Es resultierte ein stark reduzierter Umsatz an Edukt und weder die Bildung von Zielprodukt, noch die der Umesterungs- und deren Folgeprodukte wurde beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt wurde von weiteren

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Untersuchungen abgesehen, da die Reaktivität der Katalysatoren und die Chemoselektivität zum Zielprodukt nicht in ausreichendem Umfang gezeigt werden konnte.

2.2.4 Hydroaminierung von Butadien

In Zusammenarbeit mit DSM (Geleen, Niederlande) wurde die Reaktion von einem Äquivalent Butadien mit zwei Äquivalenten Amin als Modellreaktion untersucht. Im späteren Verlauf sollten Amide als Nukleophil verwendet werden, da das Zielprodukt 1,4-Diaminobutan aus der Hydrolyse der entsprechenden Amidverbindung dargestellt werden sollte. Schema 5 zeigt die Reaktionsfolge an.



Schema 5. Potenzielle Syntheseroute zu Diaminobutan.

Werden Amine als Nukleophil verwendet, erfolgt im ersten Reaktionsschritt die Hydroaminierung unter Bildung des Butenylamins **A1**, welches unter Isomerisierung und anschließender Addition eines zweiten Amins das Diaminobutan **B1** bildet. Bei dem Einsatz von Amiden, wie zum Beispiel Acetamid, verläuft die Reaktion ähnlich, wobei der letzte Reaktionsschritt, die Hydrolyse der Verbindung **B2** mit anschließender Isolierung des Zielprodukts nur aus der entsprechenden Amidverbindung möglich ist.

Verschiedene Arbeitsgruppen bewiesen die Aktivität später Übergangsmetallkatalysatoren in der Hydroaminierung von Butadien. 1998 beschrieben Patrini et al. die selektive Synthese von Octadienyl- und Butenylethern durch homogene Palladiumkatalysatoren.¹² Hohe Palladium/Phosphan- und geringe Palladium/Butadien-Verhältnisse wurden jedoch benötigt, um die Bildung von Butenylethern zu ermöglichen. Bezüglich der Regioselektivität der Butenylamine wird das 3-Methoxy-1-buten bevorzugt gebildet gegenüber der linearen Verbindung, 1-Methoxy-2-buten. 1972 zeigten Baker und Halliday die Rhodium-katalysierte Reaktion von Butadien mit sekundären und primären, aromatischen Aminen.^{13b}

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Rhodiumtrichloridtrihydrat ohne zusätzliche Gabe von Ligand bildet Butenylamine im n:iso-Verhältnis von 3 zu 7, während mit hohem Überschuss an Triphenylphosphan die Ausbeute reduziert wird und n:iso im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Zwei Jahre später zeigte Baker et al. und Kiji et al. die Nickel-katalysierte Hydroaminierung.^{13c,d} Klare Unterschiede in der Reaktionsführung wurden ermittelt bei Veränderung des Metallprecursors. Im Vergleich zur Rhodium-katalysierten Hydroaminierung wurde eine höhere Menge an Nickel-Katalysator von 2 mol% gebraucht. Armbruster et al. zeigten 1986 die Palladium-katalysierte Addition von Aminen an konjugierte Diene. Die Autoren fanden heraus, dass mit Zugabe von Amin-Hydrojodid-Salzen zu einem Palladium/Triphenylphosphan-Katalysator die Bildung von Butenylaminen ermöglicht wird. Ohne Zugabe dieses Additives konnten nur Octadienylamine als Hauptprodukte isoliert werden.^{13f} Hohe Katalysatormengen wurden jedoch in allen genannten Umsetzungen benötigt. Auch in der neueren Literatur werden Hydroaminierungen konjugierter Diene mit späten Übergangsmetallkatalysator in Konzentrationen von 1-2 mol% durchgeführt.¹⁴ Die Diaminierung von Butadien ist bis dato noch nicht katalytisch realisiert. 1979 beschrieben Åkermark et al. die Reaktion von Dimethylamin und Butadien in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Palladium(II)-Salz.³² Gleichung 7 zeigt den im Artikel beschriebenen Reaktionspfad unter Bildung von 1,4-Diaminobuten.



Gleichung 7.

Die Reaktion findet in Gegenwart von Bis(benzonitril)palladiumdichlorid nach Zugabe von Triphenylphosphan oder Silbertetrafluoroborat statt. Während der Reaktion wird das Palladium(II)-Salzes zu Palladium(0) reduziert.

Die Synthese von Butenylamiden konnte bis jetzt nur von Dzhemilev et al. gezeigt werden.³³ Das katalytische System besteht aus Palladiumbisacetylacetonat, Triphenylphosphan, Kohlendioxid und Ammoniak in den Zusammensetzungen 1:10:192:438. Butadien reagiert mit Acetamid bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 20 h zu N-2-Butenylacetamid and N-2,7-Octadienylacetamid zu gleichen Teilen. Eine Gesamtausbeute von 23 % wurde erzielt mit einer Katalysatorkonzentration von 0.4 mol% Palladium. Die Reaktion von zwei

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Äquivalenten Amid mit einem Äquivalent Butadien ist weder stöchiometrisch noch katalytisch bekannt.

Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von Butadien mit Piperidin untersucht. Im ersten Reaktionsschritt liegt der Fokus auf der selektiven Bildung von Butenylaminen beziehungsweise -amiden. Anfänglich wurde Piperidin im hohen Überschuss zu Butadien gegeben (Piperidin/Butadien = 5/1), um die Bildung des Octadienylpiperidins zurückzudrängen. Der Zusatz von Isooctan ist von Bedeutung und erfolgt in der Reihenfolge der Zugabe zuerst, da der direkte Einfluss des Amins auf die Palladiumverbindung zu deren Zersetzung führt. Unterschiedliche monodentate Liganden wurden mit Palladium(allyl)chlorid-Dimer getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die verwendeten cataCXium® Liganden sind in Abbildung 11 dargestellt.

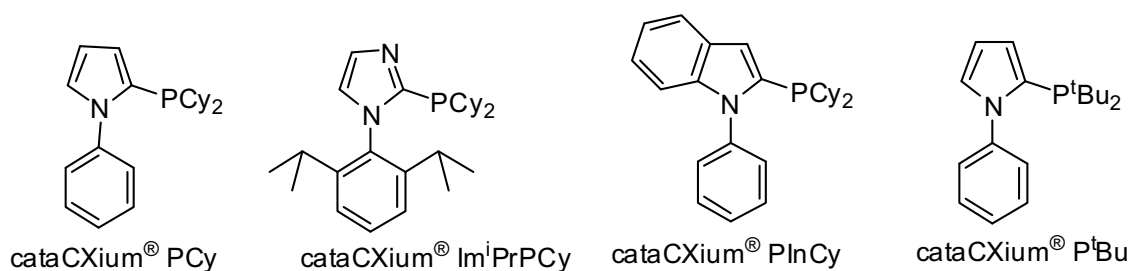


Abbildung 11. CataCXium®-Ligandenfamilie in der Hydroaminierung.

Dimere des Butadiens wie zum Beispiel Octatrien oder Vinylcyclohexen werden während der Reaktion nicht gebildet. Das lineare But-2-enylpiperidin besteht anteilig aus *cis*- und *trans*-ständiger Doppelbindung, wobei alle getesteten, monodentaten und bidentaten Liganden das Produkt mit *trans*-ständiger Doppelbindung bevorzugt bilden. Phosphan-Liganden zeigen Aktivität in der Bildung von 2:1- und 1:1-Addukten aus Butadien und Amin mit unterschiedlichen Aktivitäten und Selektivitäten. Bei Temperaturen von 90 °C führt cataCXium® PCy in der Palladium-katalysierten Reaktion zur Bildung von 70 % Butenylpiperidin und 30 % Octadienylpiperidin mit einer Palladiumkonzentration von 0.1 mol%. Unter analogen Bedingungen zeigt nur noch cataCXium® PlnCy eine entsprechend hohe Aktivität mit gleicher Chemoselektivität zum 1:1-Addukt. Der N-Phenylpyrrol-Substituent spielt in dieser Hinsicht eine entscheidende Rolle, da im Vergleich dazu Tricyclohexylphosphan (Tabelle 13, Nr. 7) nur moderate Ausbeuten und schlechte Selektivitäten zum Butenylamin liefert.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 13. Monodentate Liganden in der Hydroaminierung von Butadien.

Nr.	Ligand	T/°C	Butenyl- piperidin/%	Telomer/%	n/iso
1	cataCXium® PCy	90	70	30	20/80
2 ^a	cataCXium® PCy	90	Spuren	99	---
3 ^b	cataCXium® PCy	90	0	0	---
4	cataCXium® P ^t Bu	90	6	46	29/71
5	P ^t Bu ₃	90	Spuren	3	---
6	PPh ₃	90	20	14	32/68
7	PCy ₃	90	10	36	26/74
8	BuPAd ₂	90	38	7	19/81
9	cataCXium® Im ⁱ PrPCy	90	55	41	24/76
10	cataCXium® PInCy	90	71	29	20/80
11	cataCXium® PCy	120	95	5	31/69
12	cataCXium® PCy	140	64	4	40/60
13 ^c	cataCXium® PInCy	90	26	33	18/82

Reaktionsbedingungen: 2 g Butadien, V Piperidin = 18 mL, V Isooctan = 5 mL, [Pd(allyl)Cl]₂ = 6.8 mg (0.1 mol%), Pd/Ligand = 1/6, t = 16 h, pN₂ = 30 bar, ^a + 0.1 mL HBF₄, ^b + 41 mg KO^tBu, ^c 0.05 mol% = [Pd]. Ausbeuten auf Butadien berechnet.

Unter Verwendung von Butyldiadamantylphosphan als Ligand kann die Selektivität zum Zielprodukt verbessert werden, der Nachteil besteht aber in den schlechten Ausbeuten. Ebenso trägt die Dicyclohexylphosphanyl-Gruppe am Pyrrol-Heterozyklus zu den guten Ergebnissen bei. Im Vergleich dazu erzeugt die Di-*tert.*-butylphosphanyl-Gruppe (Tabelle 13, Nr. 4) Octadienylpiperidin als Hauptprodukt. Der Einsatz von cataCXium® ImⁱPrPCy (Tabelle 13, Nr.9), synthetisiert von Thomas Schulz, resultiert in der Bildung von Ziel- und Nebenprodukt zu gleichen Teilen. Die Substitution des Pyrrol-Ringes durch die Indol-Verbindung zeigt keinerlei Einfluss auf die Aktivität oder Selektivität der Reaktion. Es wird daher angenommen, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Phosphor oder am Phenylring, welcher am Heterozyklus gebunden ist, mit einer vermehrten Bildung des Telomers einhergeht. Die Selektivität zum Butenylpiperidin kann verbessert werden, durch Erhöhung der Temperatur auf 120 °C. Dadurch kann nicht nur die Bildung von 95 % Butenylpiperidin (bezogen auf das eingesetzte Butadien) erreicht werden (Tabelle 13,

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Nr. 11), sondern auch eine Verbesserung der Regioselektivität erzielt werden. Die Bildung der linearen Verbindung nimmt mit steigender Temperatur zu. Dieser Effekt ist jedoch begrenzt durch die Katalysatorzersetzung die merkbar bei Temperaturen von 140 °C eintritt und den verminderten Umsatz begründet (Tabelle 14, Nr. 12). Die Reduktion der Palladiummenge auf 0.05 mol% resultiert in schlechteren Ausbeuten an Zielprodukt. Verschiedene Additive wurden dem Katalysator zugesetzt um mögliche Effekte zu studieren. Säurezusatz führt vollständig zur Bildung von Octadienylpiperidin, während der Zusatz von Base die katalytische Umsetzung vollständig unterbindet. Verschiedene bidentate Liganden wurden ebenfalls getestet. Mit einem Palladium/Ligand-Verhältnis von 1/1.2 und unter ansonsten analogen Bedingungen (beschrieben in Tabelle 13), konnten für NaPhos und 1,4-Bis-(diphenylphosphanyl)butan Ziel- und Nebenprodukte nachgewiesen werden. Abbildung 12 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

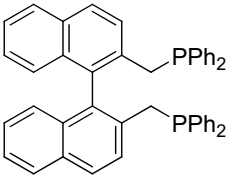
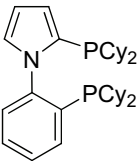
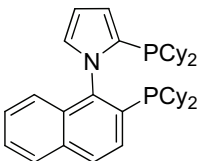
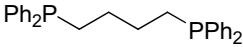
				
Butenylpiperidin:	29	6	5	34
(iso/n)	(67/33)			(40/60)
Octadienylpiperidin:	55	0	4	60

Abbildung 12. Bidentate Liganden in der Hydroaminierung von Piperidin.

2,2'-Bis(diphenylphosphanyl-methyl)-1,1'-binaphthalen und 1,4-Bis-(diphenylphosphanyl)butan zeigen eine höhere Aktivität zur Bildung von Octadienylpiperidin. In Hinblick auf die Chemoselektivität zeigen beide Liganden vergleichbare Ergebnisse. Die Regioselektivität der erhaltenen Butenylamine ist jedoch unterschiedlich. Unter Verwendung von 1,4-Bis-(diphenylphosphanyl)butan wird das lineare 1:1-Addukt verstärkt gebildet. Die vom cataCXium® PCy abgeleiteten bidentaten Liganden zeigen Ziel- und Nebenprodukte in Spuren von jeweils ≤ 6 %.

In Tabelle 14 ist eine Variation von Metallprecursoren zusammengefasst. Palladiumallylchlorid-Dimer und Palladium(II)chlorid sind als Precursoren am besten für die Hydroaminierung geeignet. Der Nachteil von Palladium(II)chlorid ist die schlechte Löslichkeit im Reaktionsmedium. Ohne Zusatz von cataCXium® PCy findet

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

eine Zersetzung von Palladiumallylchlorid-Dimer statt und Palladium-schwarz bildet sich nach kurzer Zeit.

Tabelle 14. Variation der Metallprecursoren.

Nr.	Metall- precursoren	[Metall]/ mol%	Butenyl- piperidin/%	Telomer/%	n/iso
1 ^a	[Pd(allyl)Cl] ₂	0.1	0	15	---
2	[Pd(allyl)Cl] ₂	0.1	70	30	20/80
3	PdCl ₂	0.1	76	24	18/82
4	Na[PdCl ₄]	0.1	42	24	18/82
5	Pd(acac) ₂	0.1	4	0	---
6	Pd(OCOCF ₃) ₂	0.1	1	88	---
7	Pd(TMEDA)Cl ₂	0.1	19	21	19/81
8 ^a	FeCl ₂	0.5	0	4	0/100
9 ^b	RhCl ₃	0.1	0	0	---

Reaktionsbedingungen: 2 g Butadien, V Piperidin = 18 mL, V Isooctan = 5 mL, Pd/Ligand = 1/6, Ligand = cataCXium® PCy, t = 16 h, pN₂ = 30 bar, ^a ohne Ligand, ^b 10 mL EtOH, 10 mL Piperidin. Ausbeuten auf Butadien berechnet.

Palladiumbis(trifluoroacetat) zeigt in Kombination mit cataCXium® PCy die Bildung von Octadienylpiperidin. Palladiumbisacetylacetonat ist weder zur Bildung von 1:1-Addukt noch zum 2:1-Addukt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen geeignet. In Gegenwart eines Moleküls Tetramethylethylendiamin pro Molekül Palladium(II)chlorid resultiert ein stark verminderter Umsatz und Butenylpiperidin sowie Octadienylpiperidin werden zu gleichen Teilen gebildet. Ausgehend von Natriumtetrachloropalladat kann auch eine aktive Spezies gebildet werden. Die erhaltene Ausbeute an Zielprodukt ist jedoch geringer. Im Hinblick auf die Regioselektivität wird das gleiche Verhältnis von n- zu iso-Butenylpiperidin erhalten. Ausgehend von den erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich, dass es sich bei der aktiven Spezies um eine Palladium(II)-Verbindung handelt. Aus Eisen(II)- und Rhodium(III)-chlorid können auch bei hohen Metallkonzentrationen keine aktiven Katalysatoren gebildet werden. Der Überschuss an Amin in Bezug auf Butadien kann durch Zusatz eines Lösungsmittels verringert werden. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse zusammengefasst. In protischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Methanol wird die Bildung von 1:1-Addukten nur in geringem Umfang beobachtet (Tabelle 15, Nr. 2). Es wird bevorzugt Octadienylpiperidin gebildet. Methyl-octadienylether, gebildet aus dem Lösungsmittel und Butadien, wird nicht detektiert.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Tabelle 15. Lösungsmittelleffekte.

Nr.	Lösungsmittel	Butenyl- piperidin/%	Telomer/%	n/iso
1	Isooctan	76	22	21/79
2	Methanol	3	84	---
3	THF	40	20	16/84
4	Toluol	46	17	18/82
5*	Isooctan	17	3	21/79

Reaktionsbedingungen: 2 g Butadien, V Piperidin = 11 mL, V Lösungsmittel = 11 mL, Butadien/Piperidin = 1/3, $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2 = 6,8 \text{ mg}$ (0.1 mol%), Pd/cataCXium® PCy = 1/6, t = 16 h, T = 90 °C, $p_{\text{N}_2} = 30 \text{ bar}$, * Butadien/Piperidin = 1/1, V Piperidin = 3.7 mL, V Lösungsmittel = 18.3 mL. Ausbeuten auf Butadien berechnet.

Unter Verwendung von Toluol und Tetrahydrofuran wird eine verminderte Ausbeute an Butenylpiperidin beobachtet. Der gleiche Trend bezüglich der Regioselektivität der 1:1-Addukte bleibt jedoch bestehen.

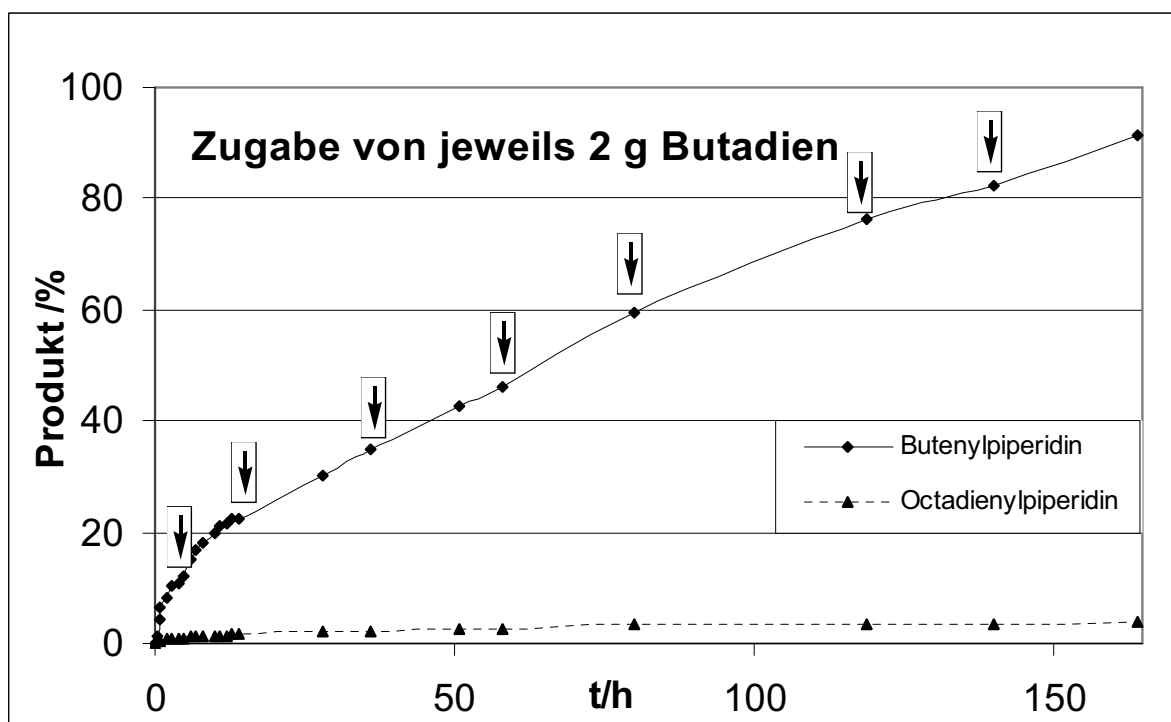


Abbildung 13. Zugabe von 8 x 2 g Portionen Butadien bei 120 °C.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung des hohen Überschusses an Amin in Bezug auf Butadien kann durch die stufenweise Umsetzung zum Produkt erreicht werden. Abbildung 13 zeigt die selektive Umsetzung von 29 mL Piperidin in Gegenwart von 0.05 mol% $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$, das mit 3 Äquivalenten cataCXium® PCy versetzt wurde. Butadien wird in 2 g Portionen dem Reaktionsmedium zugesetzt. Es zeigt sich, dass auch mit 0.05 mol% Palladium vollständiger Umsatz erreicht wird.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Verschiedene sekundäre Amine konnten unter Standardbedingungen bei einer Temperatur von 120 °C zu 1:1-Addukten umgesetzt werden (siehe Tabelle 16). Das Verhältnis von iso zu n Verbindungen bezieht sich auf die erhaltenen Butenylamine.

Tabelle 16. Weitere sekundäre Amine in der Hydroaminierung.

Nr	Amin	T /°C	1:1 Addukt / %	Telomer / %	iso/n
1	Pyrrolidin	90	35	57	88/12
2	“-	120	61	22	77/23
3	“-	140	69	10	68/32
3	Morpholin	90	14	81	78/22
4	“-	120	55	45	64/36
5	“-	140	76	17	56/44
6	Dihexylamin	120	0	0	---
7	Diethylamin	120	0	Spuren	---

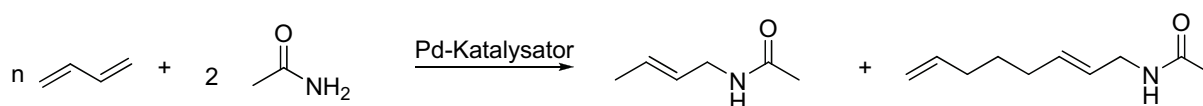
Reaktionsbedingungen: 2g Butadien, Butadien/Amin = 1/5, 5 mL Isooctan, [Pd] = 0.1 mol%, [Pd(allyl)Cl]₂, Pd/cataCXium® PCy = 1/6, t = 16 h, pN₂ = 30 bar. Ausbeuten auf Butadien basierend.

Pyrrolidin und Morpholin können auch selektiv zu den Hydroaminierungsprodukten umgesetzt werden. Im Unterschied zu Piperidin hingegen werden höhere Temperaturen benötigt, um ein entsprechendes Resultat zu erhalten. Bei 140 °C tritt Bildung von Palladium-schwarz auf durch Zersetzung des Katalysators. Die enorme Temperaturabhängigkeit der Hydroaminierung ist deutlich aus den erhaltenen Ergebnissen abzulesen. Überraschenderweise gelang es nicht die Hydroaminierung von azyklischen, sekundären Aminen durchzuführen. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen konnten nur Spuren von Butenyl-diethylamin nachgewiesen werden. Nach Vorbereitung der Reaktionslösung bildet sich bei den azyklischen Aminen eine getrübbte Lösung und ein flockiger Niederschlag. Nach Reaktionsstopp liegt wieder eine klare, gelbliche Lösung vor. Auch nach Langzeitversuche über 70 h bei 120 °C konnten keine Produkte im Fall von Dihexylamin detektiert werden, die Lösung hingegen blieb ohne Palladiumabscheidung. Es ist denkbar, dass sich ein stabiler Palladium(II)-Amin-Komplex bildet, der die Generierung der aktiven Spezies verhindert.

Die Umsetzung von Acetamid mit Butadien, welche als Modellreaktion zur Bildung von Butenylamiden untersucht wurde, konnte nicht unter Verwendung der Standardreaktionsbedingungen, die für die Hydroaminierung von Aminen erfolgreich war, realisiert werden. Verschiedene bidentate Liganden zeigten mit und ohne Zusatz

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

von Säure keinen Umsatz zum 1:1-Addukt. Verwendet wurden Xantphos, IXantphos, IPHOS, NAPHOS und P_2Cy_4NaPy im Verhältnis Palladium/Ligand von 1/1.2. Die Bildung von geringen Mengen an Methyl-octadienylether konnte nachgewiesen werden. Die in der Literatur von Dzhemilev beschriebene Vorgehensweise wurde anschließend adaptiert. Statt der Zugabe von Kohlendioxid und Ammoniak als Gase konnte gezeigt werden, dass auch Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat als Gaslieferanten geeignet sind. Durch Zugabe der „Gase“ in fester Form konnte das Handling der Reaktion vereinfacht werden. In Gleichung 8 ist die Umsetzung von Butadien mit Acetamid dargestellt. Als Nebenprodukt wird auch hier die Bildung des entsprechenden Telomers beobachtet.



Gleichung 8.

In geringerem Umfang wurden auch Bis(octadienyl)amine and Tris(octadienyl)amine gefunden, die aus der Reaktion von Ammoniak mit Butadien resultieren. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Reaktion von Butadien mit Acetamid in Gegenwart von Ammoniumcarbonat zusammengefasst.

Tabelle 17. Bildung von Butenylacetamid in Gegenwart von Ammoniumcarbonat.

Nr.	Lösungsmittel	Ligand	Pd-Precursor	Butenyl- acetamid/%	Telomer /%
1	NEt ₃	PPh ₃	Pd(acac) ₂	Spuren	Spuren
2	NMP	PPh ₃	Pd(acac) ₂	Spuren	30
3*	NMP	PPh ₃	Pd(acac) ₂	0	Spuren
4	NMP	PCy ₃	Pd(acac) ₂	0	Spuren
5	NMP	PPh ₃	[Pd(allyl)Cl] ₂	8	55
6	Dioxan	PPh ₃	Pd(acac) ₂	6	29
7	DMF	PPh ₃	Pd(acac) ₂	16	39
8	Toluol	PPh ₃	Pd(acac) ₂	7	41

Reaktionsbedingungen: V Lösungsmittel = 15 mL; 5.5 g Acetamid, 2.5 g Butadien, Amid/Butadien = 2/1, [Pd] = 0.1 mol%, Bd/(NH₄)₂CO₃ = 1/0.5, T = 150 °C, t = 20 h, * keine Zugabe von Ammoniumcarbonat.

Ammoniumcarbonat zersetzt sich bei einer Temperatur von 58 °C in Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser. Es ist offensichtlich, dass verschiedene Parameter entscheidend die Reaktivität beeinflussen. Keine Aktivität wird in Triethylamin als

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Lösungsmittel beobachtet. In N-Methylpyrrolidinon und Toluol wird die Bildung von Octadienylacetamid in moderaten Ausbeuten und nur im geringen Umfang auch Butenylacetamid detektiert. Durch Wechsel des Liganden von Triphenylphosphan zu Tricyclohexylphosphan resultiert ein inaktives Katalysatorsystem. Ebenso findet ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat keine Reaktion statt. Wird Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet, kann 16 % N-2-Butenylacetamid und 39 % Octadienylacetamid isoliert werden. Weshalb die Zusätze von Ammoniak und Kohlendioxid die Katalyse von Butenyl- und Octadienylacetamid ermöglichen, ist noch nicht geklärt. Bekannt ist aber, dass für einige Umsetzungen Palladium- und Nickel-Katalysatoren in Gegenwart von CO₂ eine verbesserte katalytische Aktivität zeigt.^{38i, 39i} Die Autoren diskutieren in diesem Zusammenhang eine durch Kohlendioxid-induzierte Bildung der aktiven Spezies. Ammoniak würde dann nicht benötigt werden. Auch in Gegenwart von Ammoniumcarbamat kann ein aktiver Katalysator gebildet werden. Der Vorteil besteht in den geringeren Kosten gegenüber Ammoniumcarbonat. Ammoniumcarbamat setzt in Gegenwart von Wasser und ab Temperaturen von 60 °C Ammoniak und Kohlendioxid frei. Daher müssen geringe Mengen von Wasser der Reaktionslösung zugesetzt werden. In Tabelle 18 sind ausgewählte Resultate zusammengefasst.

Tabelle 18. Bildung von Butenylacetamid in Gegenwart von Ammoniumcarbamat.

Nr.	Amid/Butadien	Lösungsmittel	Butenylamid/%	Telomer/%	Äquiv. H ₂ O
1	2/1	Dioxan	2	22	0
2	2/1	Dioxan	10	56	0.5
3	2/1	Dioxan	Spuren	21	1
4	2/1	DMF	19	35	0.5
5	2/1	Toluol	9	42	0.5
6	2/1	NMP	10	60	0.5
7 ^a	4/1	Dioxan	6	34	0.5
8 ^a	4/1	DMF	24	21	0.5
9 ^a	6/1	DMF	13	27	0.5

Reaktionsbedingungen: V Lösungsmittel = 15 mL, 2.5 g Butadien, [Pd] = 0.1 mol%, P/PPh₃ = 1/10, Bd/NH₄CO₂NH₂ = 1/0.5, T = 150 °C, t = 20 h, ^a V Lösungsmittel = 20 mL, 2 g Butadien.

Unterschiedliche Äquivalente an Wasser in Bezug aus Ammoniumcarbamat, Butadien/Amid-Verhältnisse und Lösungsmittel wurden untersucht. 0.5 Äquivalente Wasser in Bezug aus Ammoniumcarbamat, resultieren in der Bildung von 10 % Butenylamid und wurde als Standard für weitere Reaktionen übernommen. Ein

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Abweichen zu mehr oder weniger Wasserzusatz führt zu schlechten Ausbeuten beider Reaktionsprodukte. In allen untersuchten Lösungsmitteln wird Octadienylacetamid als Hauptprodukt gebildet. In N-Methylpyrrolidinon kann 60 % an Octadienylamid isoliert werden. Einzig in Dimethylformamid trägt das Zielprodukt in > 10 % zum Gesamtumsatz bei. Durch die Erhöhung des Amid/Butadien-Verhältnis kann eine verstärkte Bildung an Butenylamid erreicht werden, jedoch wird die Reaktionslösung zunehmend inhomogen und der Gesamtumsatz der Reaktion sinkt. Aufgrund der schlechten Chemoselektivität der Reaktion von Butadien mit Acetamid wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Diaminierung

Ausgehend von 30 g Butenylpiperidin, welches im Langzeitversuch (Abbildung 13) synthetisiert wurde, konnten verschiedene Versuche zur Diaminierung durchgeführt werden. Tabelle 19 fasst die Ergebnisse zusammen, die im Druckrohr bei einer Temperatur von 120 °C durchgeführt wurden.

Tabelle 19. Reaktion von Butenylpiperidin mit Piperidin.

Nr.	Metall-precursor	Ligand	Metall/Ligand	n/iso/other	Additiv
1	[Pd(allyl)Cl] ₂	IPHOS	1/2	34/66/0	---
2	[Pd(allyl)Cl] ₂	Ixantphos	1/2	36/64/0	---
3	[Pd(allyl)Cl] ₂	Xantphos	1/2	59/29/12	---
4	[Pd(allyl)Cl] ₂	P ₂ Cy ₄ NaPy	1/2	97/3/0	---
5	[Pd(allyl)Cl] ₂	P ₂ Cy ₄ NaPy	1/1	97/3/0	---
6	[Pd(allyl)Cl] ₂	Xantphos	1/1	40/18/42	---
7	Ni(COD) ₂	P(OPh) ₃	1/3	62/38/0	ZnCl ₂ , Ni/Zn= 1/2
8	Ni(COD) ₂	P(OPh) ₃	1/3	86/14/0	ZnCl ₂ , Ni/Zn= 1/10

Reaktionsbedingungen: 1 mL Butenylpiperidin (n/iso = 34/66), 9.3 mL Piperidin, [Metall] = 1 mol%, t = 24 h, T = 120 °C, Druckrohr.

Anfänglich wurden bidentate Liganden in Kombination mit Palladiumallylchlorid-Dimer getestet. Ebenfalls wurde die Nickel-katalysierte Reaktion mit monodentaten Liganden und Zink(II)chlorid als Additiv durchgeführt. Dieses katalytische System ist von der Synthese von Adipodinitril aus einem Äquivalent Butadien und zwei Äquivalenten Blausäure bekannt und wurde von Du Pont³⁴ patentiert. Die Reaktion verläuft in zwei Schritten, wobei der Zusatz von Lewissäure für die Bildung des Produkts aus Butenylnitril benötigt wird. Die Bildung von Bispiperidinybutan konnte

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

nicht nachgewiesen werden sowohl in den Palladium- als auch in den Nickel-katalysierten Reaktionen. In Gegenwart von IPHOS und Xantphos wurden geringe Mengen an Octadienylpiperidin detektiert. Die katalytischen Systeme $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/\text{Xantphos}$, sowie $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/\text{P}_2\text{Cy}_4\text{NaPy}$ reagieren mit Butenylpiperidin unter Gerüstisomerisierung. Eingesetzt wurde der Ausgangsstoff im n/iso-Verhältnis von 34 zu 66. Nach der Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/\text{P}_2\text{Cy}_4\text{NaPy}$ wird ein n/iso-Verhältnis von 97 zu 3 erhalten. Auch in der Nickel-katalysierten Reaktion wird eine Umgruppierung der Piperidinyll-Gruppe erreicht, welche durch vermehrte Gabe von Zink(II)-chlorid verstärkt werden kann. Der Versuch die von Åkermark et al. erhaltenen Ergebnisse zu reproduzieren, war nicht erfolgreich. Es konnte nur das entsprechende Octadienyl-dimethylamin detektiert werden. Es wurden $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ unter Zusatz von AgBF_4 in Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Bildung des Telomers wurde beobachtet sowohl bei Reaktionen mit Butadien als auch mit Amin im Überschuss.

Da zu diesem Zeitpunkt die zweite Aminierung des Butenylamins nicht gezeigt werden konnte, wurde die Untersuchung eingestellt.

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass Palladiumverbindungen in Kombination mit N-Heterozyklischen Carbenen sowie isolierte Palladium-Carben-Komplexe sehr gut geeignet sind um aktive und selektive Katalysatoren für die Telomerisierungsreaktion zu bilden. Sowohl in der Telomerisierung von Aminen als auch von Diolen und Glycerin konnten die Katalysatorproduktivitäten der aktivsten in der Literatur beschriebenen Katalysatoren überboten werden.

Nolan et al. zeigten 2003 die Telomerisierung von Butadien mit Aminen mit einer Katalysatorproduktivität von 4600 unter Verwendung von kationischen N-Heterozyklischen Carben-Palladium-Komplexen. Wir konnten zeigen, dass eine weitere Reduzierung der Palladiumkonzentration möglich ist und somit Katalysatorproduktivitäten von 100000ⁱ erreicht werden können. Die Telomerisierung von Diolen wurde mit dem Ziel durchgeführt selektiv Monoctadienylether zu bilden. Dieses gelang mit einer Chemoselektivität von 94 % unter Verwendung von 1,3-Butandiol in moderaten Ausbeuten. Mit einer Katalysatorproduktivität von 32000 (bezogen auf 1,3-Butandiol) konnte der Monoctadienylether gebildet werden. 2003 zeigten Behr et al. die Telomerisierung von Butadien mit 1,2-Ethandiol in ein- und zweiphasiger Reaktionsführung. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass im einphasigen Medium keine hohen Aktivitäten und gute Selektivitäten zum Monoctadienylether möglich sind. Es wurde stattdessen gezeigt, dass in zweiphasiger Reaktionsführung katalysiert durch Palladiumbisacetylacetonat in Kombination mit Tris(sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz nach mehreren Rezyklierungsschritten eine Gesamtproduktivität von 9000 (bezogen auf 1,2-Ethandiol) erreicht werden kann. Weckhuysen et al. beschreiben Katalysatorproduktivitäten von 8600 in der Telomerisierung von Glycerin mit Palladium/*ortho*-Trimethoxyphenylphosphan katalysiertem System. Unter Verwendung von Palladium/1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid in Gegenwart von Base werden Katalysatorproduktivitäten von 26600ⁱⁱ ermöglicht.

Trotz der sehr guten Ergebnisse bestehen noch Optimierungsmöglichkeiten. In der Telomerisierung von primären Aminen, die nur in Kombination mit

ⁱ Verwendung der gleichen mathematischen Formel daher TON auf Amin berechnet

ⁱⁱ Verwendung der gleichen mathematischen Formel daher TON auf Glycerin berechnet

2. Telomerisierung und Hydroaminierung von Butadien

Palladiumkonzentrationen von 0.05 mol% in moderaten bis guten Ausbeuten erfolgt, könnten die Ergebnisse durch Zusatz von Base verbessert werden. Dabei ist es zwingend notwendig das Lösungsmittel zu wechseln, da ansonsten Methyl-octadienylether gebildet werden würde. Unter Zusatz von Kalium-*tert.*-butylat in *tert.*-Butanol wäre eine weitere Reduzierung der Palladiummenge denkbar. Auch Acetonitril wäre als Lösungsmittel geeignet. In der Telomerisierung von Diolen und Glycerin besteht die Möglichkeit der Optimierung im Zusammenhang mit der Chemoselektivität. Eine zweiphasige Reaktionsführung könnte eine leichte Abtrennung des Zielproduktes von der aktiven Spezies ermöglichen und somit die Folgereaktion unter Bildung der Bisoctadienylether verhindern. Von Wasser als eines der Reaktionsmedien sollte abgesehen werden, da es zur Zersetzung des Liganden beiträgt. Erste Versuche in diesem Zusammenhang mit Propylencarbonat und Octan als Cosolvent waren nicht erfolgreich.

In der Hydroaminierung von Butadien mit Aminen katalysiert durch späte Übergangsmetallkatalysatoren konnte ebenfalls eine Reduzierung der Katalysatorkonzentration erreicht werden. Als Nachteil wirken jedoch die hohen Temperaturen, die zur selektiven Bildung von Butenylaminen erforderlich sind. Unter Verwendung von Palladiumallylchlorid-Dimer in Kombination mit cataCXium PCy[®] sind die Edukte auf zyklische, sekundäre Amine beschränkt. Eine Veränderung am Liganden könnte eine breitere Substratvariation ermöglichen. Die Bildung von Butenylamiden konnte unter vereinfachten Reaktionsbedingungen gezeigt werden. Diese Reaktion bedarf eingehender Untersuchung ob tatsächlich sowohl Ammoniak als auch Kohlendioxid benötigt werden. Das Katalysatorsystem ist in der Wahl der Reaktionsparameter sehr eingeschränkt. Sowohl eine Variation der Palladiumverbindungen als auch der Liganden führten zu inaktiven Systemen. Die hohen Katalysatormengen wie auch Temperaturen bieten weitere Möglichkeiten für Optimierungen.

3. Dimerisierung von Olefinen

3. Dimerisierung von Olefinen

3.1 Einleitung

Lineare α -Olefine finden großtechnische Verwendung als Intermediate und Bausteine in der chemischen Industrie. Zu den Hauptanwendungen zählen die Nutzungen als Comonomere für Polyethylen (C_4 - C_8), als Feedstock für Oberflächenbildner (C_{12} - C_{20}) und Kunststoffe (C_6 - C_{10}). Der gegenwärtig bevorzugte Weg zur Darstellung von α -Olefinen stellt die Oligomerisierung von Ethylen dar, welches leicht unter anderem aus der Pyrolyse leichtem Naphtha erhältlich ist. Der Vorteil der Oligomerisierung liegt im Vergleich zu den klassischen Routen in der hohen Produktqualität. 1992 betrug die Kapazität an linearen α -Olefinen, die aus Ethylen auf diesem Wege entstanden rund 2 Millionen metrische Tonnen. In Tabelle 20 sind dazu verschiedenen Technologien und deren jährlicher Umsatz aufgezeigt sowie Produktionsstandorte und Name der dazugehörigen Firmen. 2003 betrug der weltweite Verbrauch an linearen α -Olefinen bereits 3.5 Millionen Tonnen, bei einem jährlichen Anstieg von etwa 4.8%.

Tabelle 20. Kapazitäten linearer α -Olefine durch Ethylen Oligomerisierung.³⁷

Technologie	Firma (Standort)	Kapazität / 10^3 t/a		
		anfänglich [Jahr]	Expansion [Jahr]	Total (Jahr)
Ziegler- Typ	Chevron Phillips	125 (1966)	125 (1990)	705 (2003)
	(Cedar Bayou, USA)		149 (1992)	
	Ethyl	90 (1971)	200 (1976)	472 (1992)
	(Pasadena, USA)		431 (1987)	Pv 1996
	INEOS			
	(Feluy, Belgien)	300 (1998)		300 (2007)
SHOP	(Joffre, Kanada)	250 (2001)		250 (2007)
	Shell	200 (1977)	390 (1989)	928 (2007)
	(Geismar, USA)		590 (1992)	
	Shell	170 (1982)	100 (1989)	330 (2007)
Zr	(Stanlow, UK)		278 (1992)	
	Idemitsu Petrochemicals	50 (1989)	58 (1999)	58 (2007)
	(Ichihara, Chiba Pref., Japan)			

Pv = Produktionsstandort verkauft

3. Dimerisierung von Olefinen

3.1.1 Industrielle Anwendung der Dimerisierung von Isopren

Die Dimerisierung von substituierten und funktionalisierten Dienen ermöglichen den synthetischen Zugang zu einer Vielzahl an Produkten, die eine ebenso große Bandbreite an möglichen Anwendungen bieten. Isopren kann nicht nur in lineare Terpen- und Sesquiterpenderivate sondern auch in zyklische Verbindungen dimerisiert und oligomerisiert werden. Isoprendimere und -oligomere finden unter anderem Anwendung in Parfümen, Ölen, Klebstoffen, Beschichtungs- und Dispersionsmittel. Abbildung 14 zeigt einen Ausschnitt möglicher Produkte und deren Verwendung.³⁵

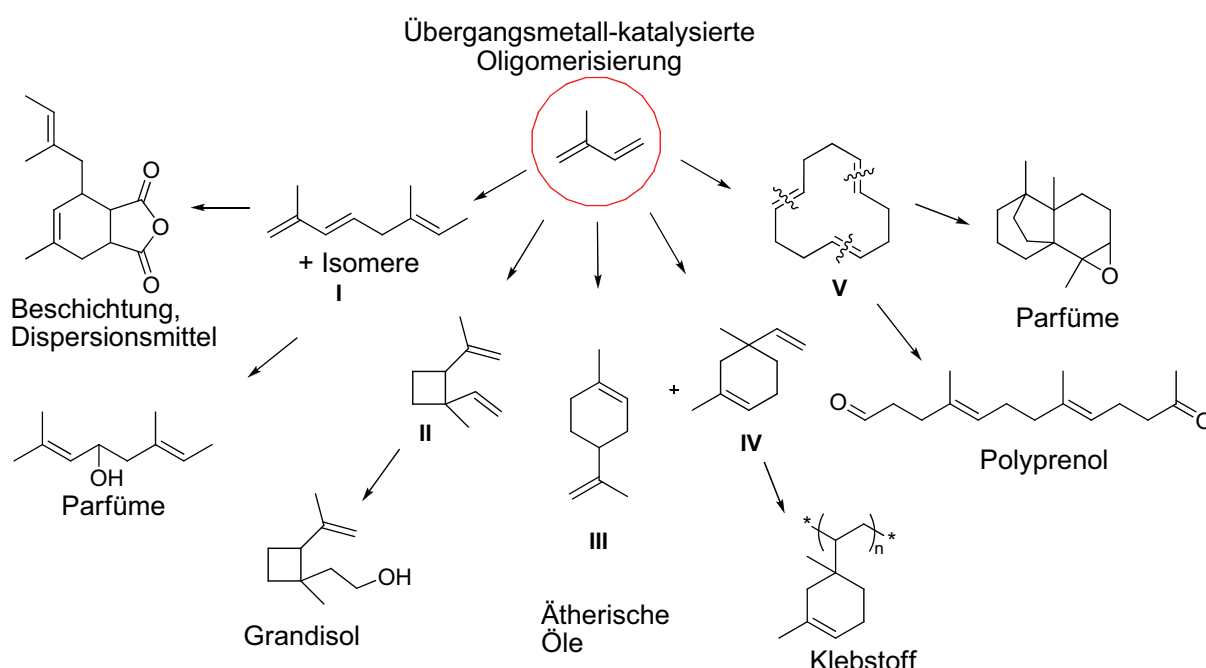


Abbildung 14. Produkte und Folgeprodukte der Oligomerisierung von Isopren.

Die Diels-Alder Produkte aus Verbindung I und Maleinsäureanhydrid werden als Mischung aus exo- und endo-axialen Verbindungen erhalten. Diese Produkte finden Verwendung als nicht-flüchtige Beschichtungsmittel und zeigen bessere Eigenschaften als die konventionellen Materialien im Hinblick auf das Trocknungsverhalten. Ähnliche Produkte wurden erhalten durch die Reaktion von Isoprentrimeren mit Maleinsäureanhydrid. Die daraus resultierende Verbindungen, ebenfalls Mischungen der endo- und exo-axialen Diels-Alder Addukte, werden als Härtungsmittel für Epoxidharze benutzt und zeichnen sich durch eine lange Lebensdauer und hohe thermische Stabilität aus. Diels-Alder Produkte aus Isoprendimeren und Methacrolein führen zur Bildung von 1-Methyl-3-(2-

3. Dimerisierung von Olefinen

methylbutenyl)-4-methyl-4-formyl-cyclohexen und 1-Methyl-3-(2-methylbutenyl)-5-methyl-5-formyl-cyclohexen. Diese Verbindungen besitzen Linalool-ähnliche Gerüche und eignen sich deshalb als Parfümzusatz. Die Hydratisierung der linearen Dimere ermöglicht die Synthese von Terpenalkoholen, die ebenfalls als Additiv für Parfüme verwendet werden. Linalool findet sich unter anderem im Lavendelöl und besitzt einen maiglöckchenähnlichen Duft. Die Synthese von Citronellol, ebenfalls ein Terpenalkohol, wurde ausgehend von einer reduktiven Dimerisierung von Isopren in einem 4-stufigen Verfahren erhalten.^{39k} Das Divinylcyclobutan-Dimer **II** des Isoprens kann in Grandisol überführt werden durch eine Hydroborierung in Tetrahydrofuran.³⁶ Grandisol ist eines der Hauptbestandteile des Insektenpheromones des mexikanischen Baumwollkapselkäfers. Limonen **III** ist ebenfalls eine natürlich vorkommende Verbindung. (*R*)-(+)- und (*S*)-(-)-Limonen sowie die Racemform Dipenten finden sich in ätherischen Ölen, (+)-Limonen im Kümmelöl und (-)-Limonen im Fichtennadelöl. Die Racemform Dipenten kann im Terpentinöl nachgewiesen werden. Während (*S*)-(-)-Limonen einen zitronenartigen Geruch besitzt, riecht (*R*)-(+)-Limonen nach Orangen. Dimethylvinylcyclohexen **IV** kann mit Dimethyloctatrien unter Einwirkung von Friedel-Crafts Katalysatoren copolymerisiert werden. Das dabei entstehende Polyterpenharz findet Anwendung als Verkleber für hochschmelzende Haftvermittler. Diese Produkte bieten einen exzellenten Ersatz für die natürlich-vorkommenden Terpenharze. Wird die Polymerisation unter Zusatz von C5-C9 Olefine und Diolefine durchgeführt, kann ein Petroleumharzverkleber mit einem Erweichungspunkt von 80-120 °C erhalten. Die Epoxidprodukte des Trimethylcyclododecatrien und deren Derivate besitzen einen holzartigen Geruch und werden Parfümen beigefügt. Partielle Ozonolyse der zyklischen Isoprentrimere **V** mit Kopf-Schwanz Verknüpfung können zu Polyprenole verarbeitet werden.

3.1.2 Industrielle Anwendung der Dimerisierung von α -Olefinen

Auf der Basis der Aufbaureaktion von Ziegler et al., welche während der Forschung an Organoaluminiumverbindungen in den frühen 1950igern entdeckt wurde, entwickelten Gulf Oil und Ethyl Corporation kommerzielle Prozesse. Shell entwickelte eine andere Route basierend auf Nickel-Katalysatoren. Die Grundlage dazu wurde 1952 in Mülheim gelegt bei der Entdeckung des „Nickel Effektes“, der für die Entdeckung der Ethylendimerisierung mittels Alkylaluminium in Gegenwart von Nickelsalzen steht. Diese bedeutende Beobachtung führte zu einer intensiven

3. Dimerisierung von Olefinen

Forschung auf dem Gebiet der Organonickelchemie. Wilke und Mitarbeiter zeigten in der Folgezeit, dass Liganden die Selektivität in der Nickel-katalysierten Reaktion kontrollieren können. Durch die Verwendung chelatisierender Liganden, die Phosphor und Sauerstoff enthalten, entwickelte Keim bei Shell den sogenannten Shell Higher Olefin Prozess (SHOP).³⁷

Shell Higher Olefin Prozess (SHOP)

Der Shell Higher Olefin Prozess stellt eine Kombination aus drei Reaktionen dar: der Oligomerisierung, der Isomerisierung und der Metathese. Die Grundlagenforschung zu diesem Prozess wurde in den Laboratorien der Shell Research Company in Emeryville von Keim im Zeitraum von 1960 bis 1970 durchgeführt. Die Entwicklung des gesamten Prozesses erfolgte als Kooperation zwischen Shell Development USA und den Royal Shell Laboratories in Amsterdam. Die erste kommerzielle Fabrik konnte 1977 in Geismar errichtet werden.

Die Oligomerisierung wird in einem zweiphasigen flüssig/flüssig-System durchgeführt. Die Nutzung zweier ineinander unlöslicher Lösungsmittel stellt eines der ersten Beispiele in der Katalyse dar und ist von fundamentaler Bedeutung für den gesamten Prozess. Das polare Solvens löst den Nickelkatalysator und ist für die gebildeten α -Olefine unlöslich. Die Konzentration des Nickelkatalysators bewegt sich zwischen 0.001 mol% bis 0.005 mol%. Die Oligomerisierung wird in einer Serie von Reaktoren bei Temperaturen von 80 bis 140 °C und Drücken von 7 MPa bis 14 MPa durchgeführt. Ein hoher Partialdruck an Ethylen ist notwendig um gute Reaktionsgeschwindigkeiten und eine hohe Produktlinearität zu erreichen. Die linearen α -Olefine folgen der Schulz-Flory-Verteilung mit einer Linearität bis zu 99 % und enthalten 96-98 % terminale Olefine über den gesamten Bereich von C_4 bis C_{30+} . Die Schulz-Flory-Verteilung ist charakterisiert durch die Konstante α , welche die Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums wiedergibt und dem folgenden mathematischen Zusammenhang entspricht:

$$\alpha = \frac{\text{Kettenwachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Kettenwachstumsgeschwindigkeit} + \text{Kettenübertragungsgeschwindigkeit}} = \frac{n(C_{n+2})}{n(C_n)}$$

Eine Oligomerenverteilung mit einem kleinen α -Wert ($\alpha < 0.5$) besteht hauptsächlich aus Dimeren und kurzkettigen Oligomeren, wobei höhere α -Werte ($\alpha > 0.8$) für die Bildung langkettiger Oligomeren steht. Die überschüssige Reaktionswärme wird an einen wassergekühlten Wärmetauscher zwischen den Reaktoren abgegeben. In

3. Dimerisierung von Olefinen

Abbildung 15 ist das Fließdiagramm des Shell Higher Olefin Prozess dargestellt.³⁷ Im Anschluss an die Reaktoren ermöglicht ein Hochdruckseparator die Trennung der unlöslichen Produkte von dem unverbrauchten Ethylen und der Katalysatorlösung, wobei letzteres in den Oligomerisierungsreaktor zurückgeführt wird. In einem weiteren Trennungsschritt wird daraufhin das Produkt durch die Wäsche mit reinem Lösungsmittel von möglichen Spuren des Katalysators befreit. Die Oligomere werden durch eine Serie von Destillationskolonnen in die gewünschten Produktfraktionen aufgetrennt.

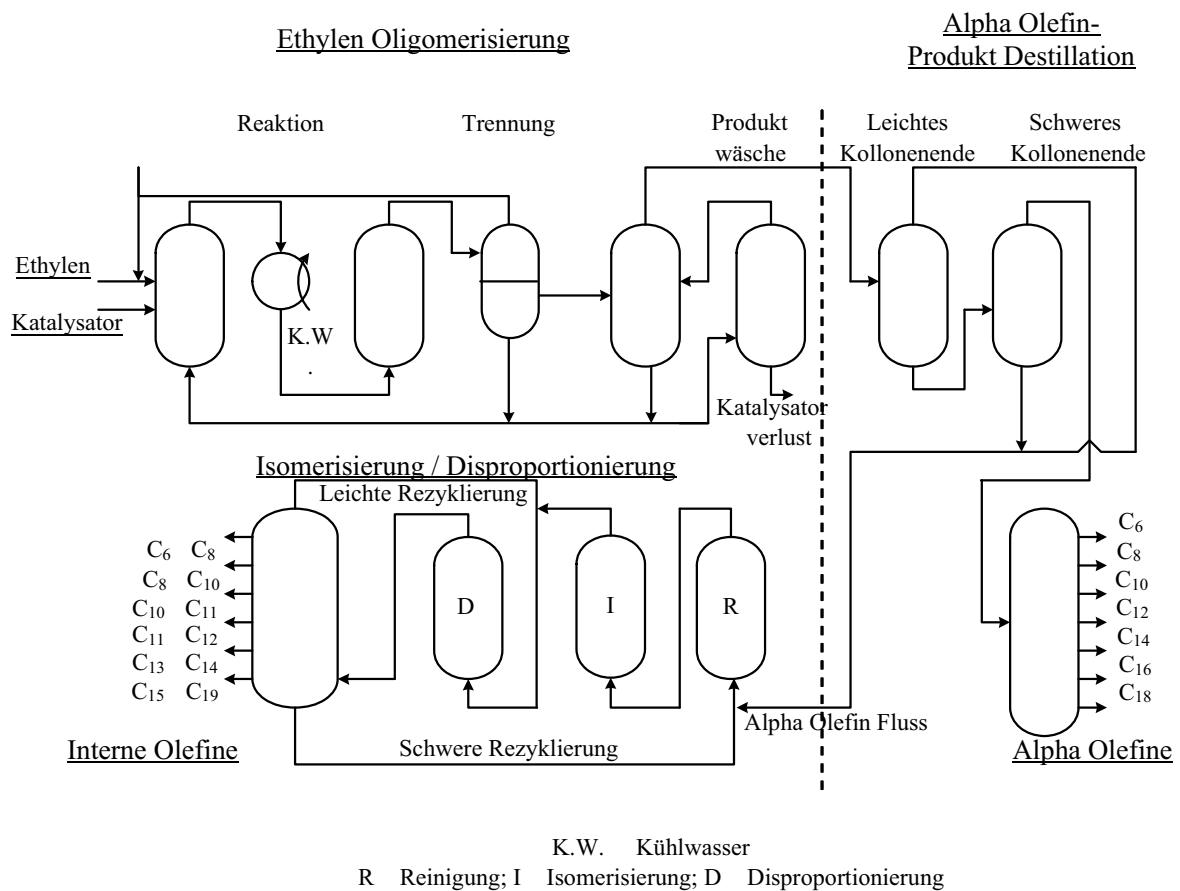


Abbildung 15. Allgemeines Fließdiagramm des Shell Higher Olefin Prozess.

Die erste Destillationsapparatur ermöglicht die Abtrennung der niederen α -Olefine C₄-C₁₀ von den höheren α -Olefinen, die erst in der zweite Destillationsapparatur in die gewünschten C₁₂-C₂₀ α -Olefine und die höheren C₂₀₊ α -Olefine getrennt werden können. Der mittlere Bereich von 12 bis 20 Kohlenstoffatomen entspricht der Nachfrage des Marktes und kann sofort weiterverarbeitet werden. Die niederen und höheren Fraktionen werden miteinander kombiniert und zu internen linearen Olefinen isomerisiert, die dann einer Metathesereaktion unterworfen werden. Die

3. Dimerisierung von Olefinen

Isomerisierung- wie auch die Metathesereaktion benötigen eine Temperatur von 80 – 140 °C und einen Druck von 0.3 – 3 MPa. Zur Isomerisierung wird typischerweise ein Katalysator wie zum Beispiel Na/K auf Al_2O_3 oder ein MgO-Katalysator in der flüssigen Phase verwendet. Die α -Olefine werden dabei in etwa 90 % zu internen Olefinen umgewandelt. Zur Metathese werden vorwiegend Molybdän- oder Rhenium-basierte Katalysatoren verwendet. Aus den niederen und höheren, internen Olefinen werden Mischungen von Olefinen mit geraden und ungeraden Kohlenstoffkettenlängen erhalten. Diese Mischungen enthalten 11-15 % der gewünschten C_{11} - C_{14} α -Olefine, welche durch Destillation erhalten werden. Die unerwünschten Fraktionen werden rezykliert. Während die niederen Olefine der Metathese zugeführt werden, gelangen die höheren Olefine zur Isomerisierung. Durch das Auftreten von kurzkettigen Olefinen im Metathese-Strom sind im resultierenden Produkt die Doppelbindungen am Kettenende zu finden.

Durch die Kombination aus Oligomerisierung, Isomerisierung und Metathese wurde ein Prozess geschaffen, der sich durch einen hohen Grad an Flexibilität, lineare Olefine jeglicher Kettenlänge herzustellen, auszeichnet. Die Qualitäten der technischen C_6 bis C_{18} α -Olefine, welche bei den verschiedenen Verfahren erhalten werden, sind vergleichend in Tabelle 3 dargestellt. Wie leicht zu sehen ist, werden durch das Chevron- wie auch das SHOP-Verfahren hauptsächlich α -Olefine, die vorwiegend unverzweigt sind, hergestellt während beim Wax cracking und dem Ethyl Prozess auch eine größere Menge an verzweigten Olefinen entstehen kann. Die Bildung von Alkanen erfolgt bei allen Verfahren nur geringfügig.

Tabelle 21. Vergleich der Produktqualität der technischen C_6 bis C_{18} α -Olefine.³⁷

	Produktqualität/ wt % α - Olefine			
	Wax cracking	Chevron	Ethyl	SHOP
α -Olefine	83-89	91-97	63-98	96-98
Verzweigte Olefine	3-12	2-8	2-29	1-3
Paraffine	1-2	1.4	0.1-0.8	0.1
Diene	3-6	-	-	-
Monoolefine	92-95	99	>99	99.9

Dimersol[®]-Prozess

Chauvin et al. entwickelten am Institut Français du Pétrole (IFP) kationische Nickel-Katalysatoren, die Propen oder n-Buten weitgehend dimerisieren und Propen/Buten-

3. Dimerisierung von Olefinen

Mischungen codimerisieren. Es handelt sich bei dieser Entwicklung um hochaktive Systeme und aufgrund dieser Aktivität kann im Prozess auf die Katalysatorrückführung verzichtet werden. In den USA werden die Dimere des Propens zur Octanzahlverbesserung, die Heptene und Octene als Weichmacher verwendet. Die erste Anlage wurde 1977 in den USA errichtet. Seit dieser Zeit wurden vom Institut Français du Pétrole 45 weitere Lizenzen vergeben. Verschiedene Varianten des Dimersol-Prozesses sind bekannt. Im Dimersol-G-Prozess wird Propen, welches beim katalytischen Cracken anfällt, zur C₆-Octanzahlverbesserung dimerisiert. Im Dimersol-X-Prozess hingegen finden Buten zur Dimerisierung oder Propen/Buten-Mischungen zur Codimerisierung Anwendung um Weichmacherolefine herzustellen. Das Dimersol-E-Verfahren stellt aus FCC-stämmigen Olefinen (FCC= Fluid-Catalytic-Cracking, Verfahren zur Aufarbeitung von Erdöl) Olefine ebenfalls zur Octanzahlverbesserung her.

Das allgemeine Fließschema des Dimersol[®]-Prozesses ist in der Abbildung 16 dargestellt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 50 °C und ohne Lösungsmittel durchgeführt. Mehrere in Serie geschaltete Reaktoren, die jeweils eine sehr gute Durchmischung gewährleisten, bilden den Anfang. Es muss ausreichend Druck angelegt werden, um die Reaktanden in flüssiger Phase zu halten.

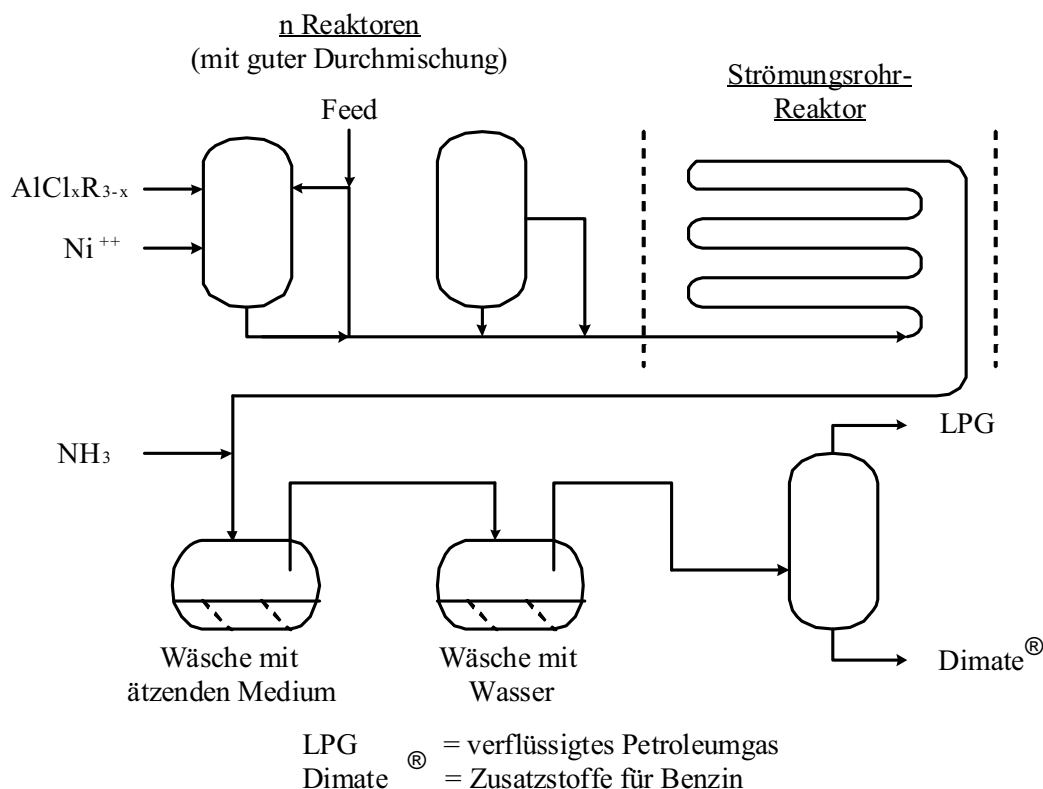


Abbildung 16. Allgemeines Fließdiagramm des Dimersol[®]-Prozesses.

3. Dimerisierung von Olefinen

Die gute Durchmischung und der Wärmeaustausch werden durch eine externe Zirkulation gesichert. Die Verweilzeit kann zwischen 5 h und 10 h betragen. Im Anschluss an die in Serie geschalteten Reaktoren ist der Strömungsrohrreaktor für eine Steigerung des Umsatzes bei Beibehaltung einer akzeptablen Selektivität an Dimeren verantwortlich. Der Katalysator wird durch Zusatz von wasserfreiem Ammoniak deaktiviert, um die Bildung von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu verhindern. Darauf folgende Wäschen mit Natriumhydroxid und Wasser eliminieren anorganische Verbindungen. Durch destillative Trennung in einer Kolonne werden unumgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe voneinander getrennt, letzteres kann als verflüssigtes Petroleum Gas (LPG) verwendet oder zum Cracker zurückgeführt werden. Enthalten die Ausgangsstoffe eine beträchtliche Menge an Alkanen so kann nach US Spezifikation des Gehaltes an Olefinen in LPG das entstandene Produkt als Treibstoff vermarktet werden, wenn dieses maximal 5 % Propen in Propan enthält. Zusätzliche Kolonnen ermöglichen die weitere Trennung der Oligomeren. Die Selektivität an Dimeren beträgt 85 %.

Bei der Codimerisierung von Propen/Buten-Mischungen muss der große Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Ausgangsstoffe durch das geringe Verhältnis von Propen zu Buten kompensiert werden. Daher wird Propen zu jedem in Serie geschalteten Reaktor getrennt zugegeben, um eine höchstmögliche Selektivität an Heptenen zu erhalten. Die Ausgangsmaterialien, die für die Beschickung von Dimersol-Anlagen benutzt werden, sind typischerweise C₃- und C₄-Schnitte aus dem katalytischen Cracken und dem Dampf-Cracken. Diese Schnitte enthalten Olefine zu 70 bis 90 %, der verbleibende Rest stellen Paraffine dar. Vor der Beschickung der Reaktoren müssen die C₃- und C₄-Schnitte zuerst selektiv hydriert werden, um störende Diolefine und Acetylen zu entfernen.

Die produzierten Dimere können vielfältig genutzt oder weiterverarbeitet werden. Isooctene, das Produkt der Butendimerisierung, und Isoheptene, Produkt der Codimerisierung von Propen und Buten, werden als Ausgangsstoffe für die Oxosynthese verwendet und ergeben Isononanole und Isooctanole, welche weiterverarbeitet werden zu wertvollen Phthalate. Die als Nebenprodukte entstandenen Trimere des Propen, Isononene, und des Buten, Isododecene, werden zu den korrespondierenden Alkoholen hydroformyliert.

3. Dimerisierung von Olefinen

Heutzutage sind mehr als 25 Anlagen hauptsächlich für die Dimerisierung von Propen in Betrieb, welche eine Gesamtproduktion von 3.4 Millionen Tonnen pro Jahr erreichen.

3.2.3 Katalysatorsysteme in der Literatur

Bereits seit 1963 werden in der Literatur Katalysatorsysteme beschrieben, die Aktivität in der Oligomerisierung und Dimerisierung von Olefinen zeigen. Frühe und späte Übergangsmetalle finden in diesen Reaktionen Anwendung.

Dimerisierung von 1,3-Dienen

Die Dimerisierung von Butadien^{16,38} und Isopren³⁹ ermöglichen den Zugang zu Produkten mit erhöhter Wertschöpfung. Octatrien wird in der Synthese von Oligomeren mit Molekulargewichten von 300 bis 500 g/mol und Polymeren verwendet. Ebenfalls 1,5- und 1,6-Octadiene können aus der reduktiven Dimerisierung erhalten werden.⁴⁰ Die lineare Dimerisierung von Butadien kann mit Eisen-, Cobalt-, Palladium- oder Rhodium-Katalysatoren durchgeführt werden, als Produkte resultieren dann 5-Methyl-hepta-1,3,6-trien, 1,3,6-Octatrien und 2,4,6-Octatrien. Der Einsatz von Nickel-Katalysatoren führt hauptsächlich zur Bildung von 1,5-Cyclooctadien. Für die selektive lineare Dimerisierung wird die Gegenwart eines protischen Cokatalysators wie Morpholin oder Ethanol benötigt. Werden bifunktionelle Liganden, die sowohl eine P=O- als auch eine N-H-Gruppierungen im Molekül enthalten verwendet, kann auf den Zusatz von protischen Additiven verzichtet werden. Mit Aminophosphinit modifizierten Nickel-Katalysatoren kann eine höhere Aktivität erzielt werden als mit sekundären Amin/Nickel(0)-Systemen. Palladium-Phosphan- und Palladium-Phosphonit-Komplexe wurden in der Vergangenheit erfolgreich in der linearen Dimerisierung von Butadien eingesetzt. Überraschender Weise kann die Aktivität und die Selektivität des Katalysators durch den Zusatz von Kohlendioxid maßgeblich beeinflusst werden. Die Reaktion von Butadien mit Wasser ermöglicht die Synthese von Octatrien in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten. Dabei wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ mit einer Konzentration von 0.2 mol% eingesetzt. Die etablierten Palladium-Komplexe mit Phosphor-donorliganden ermöglichen jedoch nur schlechte Umsätze, Katalysatorproduktivitäten von 3500 werden nicht überschritten. 2005 wurden erstmals N-Heterozyklische Carbene in der Dimerisierung von Butadien eingesetzt.^{38m} Unter Verwendung von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dimethyl-3*H*-imidazolidenyl-palladium(0) Komplex

3. Dimerisierung von Olefinen

13 (siehe Abbildung 17) konnten Katalysatorproduktivitäten von mehr als 80000 und Katalysatorumsatzzahlen von mehr als 5000 pro Stunde erreicht werden.

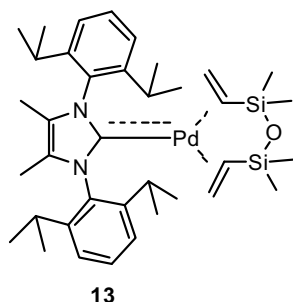


Abbildung 17. Palladium Komplex in der Dimerisierung von Butadien.

Die Zusammensetzung der dimeren Produkte des Isoprens wird entscheidend vom Übergangsmetall und anderen Katalysatorkomponenten bestimmt. Bei der katalytischen Umsetzung durch Eisen(III)acetylacetonat in Gegenwart von 2,2'-Dipyridyl und Triethylaluminium wird eine Produktmischung erhalten, die hauptsächlich 1,5- und 2,5-Dimethyl-1,5-cyclooctadien enthalten. Aktive Spezies, die Metalle der IV-Gruppe enthalten, dimerisieren Isopren unter Bildung von linearen Dimeren. Titanium- und Zirkonium-Komplexe ermöglichen in Abhängigkeit von den verwendeten Liganden entweder die Schwanz-Schwanz-, Schwanz-Kopf- oder Kopf-Kopf-Verknüpfung. Abbildung 18 zeigt die Produkte der linearen Dimerisierung des Isoprens auf.

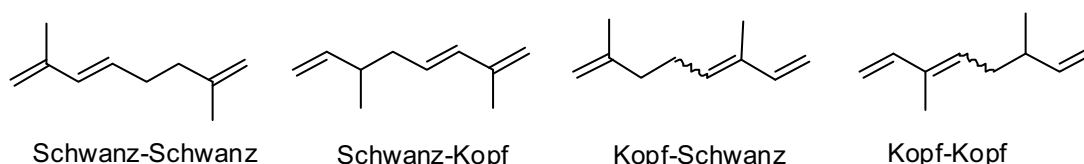


Abbildung 18. Produkte der linearen Dimerisierung des Isoprens.

Titanocen Katalysatoren wurden auch in der neueren Literatur beschrieben. Das Katalysatorsystem bestehend aus einem alkenyl-substituierten Cyclopentadienyl-Titanium Komplex unter Zusatz von Isopropylmagnesiumchlorid ermöglicht die lineare Dimerisierung von Isopren unter Bildung von 2,6-Dimethyl-1-*trans*-3,6-octatrien und 3,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien unter milden Reaktionsbedingungen. Als nachteilig wirken sich jedoch die Nebenreaktion unter Bildung höherer Oligomere und die hohen Katalysatorkonzentrationen (Isopren/Titan = 55/1) aus. Der Zusatz von Cokatalysatoren erschwert zusätzlich die Isolierung der Reaktionsprodukte. Nickel

3. Dimerisierung von Olefinen

Katalysatoren zeigen eine verminderte Reaktivität im Vergleich zu den Palladium-Katalysatoren und produzieren neben Schwanz-Kopf-Produkten ebenfalls Cyclodimere. Denis et al. beschreiben die lineare Dimerisierung von Isopren in Gegenwart von Nickel(0)-aminophosphinit-Systemen.^{39r} Sowohl die Aktivität als auch die Chemoselektivität sind vermindert im Vergleich zu den Resultaten die in der Dimerisierung von Butadien erhalten wurden. Bei einem Umsatz von 95 % wurden 60 % an Schwanz-Schwanz-verknüpften und 40 % an zyklischen Dimeren gebildet. Ein Nickel/Isopren-Verhältnis von 200/1 wurde bei einer Temperatur 60 °C und 36 h Reaktionslaufzeit verwendet. Palladium-Katalysatoren dimerisieren Isopren entweder zu den linearen 2,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien oder den 2,6- und 3,6-isomeren-Verbindungen. In Gegenwart von Bis(triphenylphosphanyl)-maleinsäureanhydrid-Palladium(0)-Komplexen konnten eine Ausbeute von 75 % an Dimeren, davon 97 – 98 % Schwanz-Schwanz-Verknüpfung, erhalten werden.^{39h} Diese Verbindungsart steht im Gegensatz zu dem Verknüpfungsmuster in der Natur, wo nur Kopf-Schwanz-Bindungen auftreten. Palladiumkonzentrationen von 0.15 mol% wurden von Josey verwendet. Auch in der Isoprendimerisierung konnte ein positiver Einfluss von Kohlendioxid auf die Ausbeute an Schwanz-Schwanz-verknüpften Dimer konstatiert werden.³⁹ⁱ Musco zeigte, dass $\text{Pd}[\text{PEt}_3]_3$ und $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_3$ in Kombination mit CO_2 eine Ausbeute von 60 – 67 % Dimer bei einer Katalysatorkonzentration von 0.24 mol% und Reaktionszeiten von bis zu 29 h ermöglichen. Neilan et al. beschreiben die reduktive Dimerisierung von Isopren mit Ameisensäure und Triethylamin bei Raumtemperatur in Gegenwart von Palladium-Organophosphan-Katalysatoren.^{39j} Kopf-Schwanz-verknüpften Dimere konnten mit 79 % Ausbeute unter langsamer Zugabe von Ameisensäure erhalten werden. Der aktivste Katalysator setzt sich aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdOAc})_2/\text{P}(\text{o-Me-C}_6\text{H}_4)_3$ zusammen und wurde mit einer Palladiumkonzentration von 0.13 mol% bezüglich Isopren eingesetzt. Zusammenfassend sind die bis dato beschriebenen Katalysatorsysteme wenig aktiv und selektiv. Die Anwendung von Palladium-Carben-Komplexen in der Dimerisierung von Isopren wurde vor unseren Arbeiten noch nicht beschrieben.

Dimerisierung von α -Olefinen

N,N,N-tridentate und *N,N*-bidentate Liganden in der Katalyse sind vielfältig in der Literatur beschrieben worden. Erste Artikel über hochaktive Eisen- und Kobalt-Ethylenpolymerisierungskatalysatoren, die tridentate Bis(imino)pyridin-Liganden

3. Dimerisierung von Olefinen

enthalten, wurde von V.C. Gibson und Mitarbeiter im Jahre 1998 verfasst. Es folgten umfassende Studien zu dieser Ligandenklasse, die bis zum heutigen Tag anhalten. Die Forschung wurde auf langkettigere α -Olefine ausgeweitet, die auch die Suche nach Oligomerisierungskatalysatoren umfasst.^{41,42}

Die Aktivierung dieser Präkatalysatoren erfolgt durch Zusatz von Methylalumoxan oder anderen Cokatalysatoren. Die Fähigkeit hochmolekulare Polymere zu produzieren ist in den sterisch anspruchsvollen *ortho*-Substituenten der Arylringe begründet. In verschiedenen Publikationen wurde das Vermögen der Polymerisation von Ethylen unter Benutzung der Fe(II)- und Co(II)-Bis(imino)pyridin-Systeme beschrieben.^{40a,h,i} Aus den in Abbildung 19 gezeigten Vorstufen wurden *in situ* in Toluol durch Zusatz von modifiziertem Methylalumoxan (MMAO) und in Gegenwart von Ethylen die aktive Spezies gebildet.⁴³

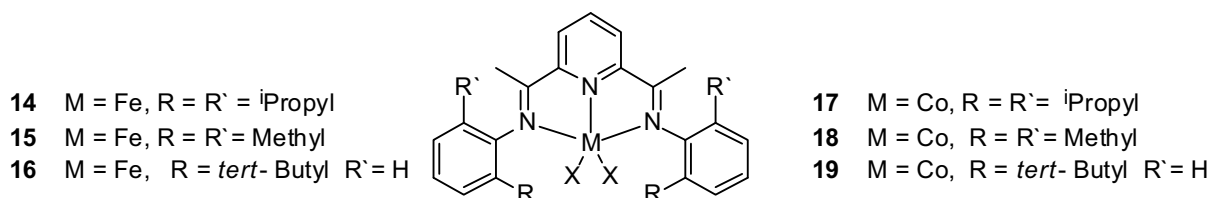


Abbildung 19. Fe(II)- und Co(II)-Bis(imino)pyridin-Precursoren.

Alle auf diese Weise erhaltenen Katalysatoren ermöglichen die Umsetzung von Ethylen zu linearem, high-density Polyethylen, da keine signifikante Verzweigung im Molekül auftritt. Das molekulare Gewicht der Polymere variiert stark mit Veränderung des Liganden, des Metalls und der Konzentration des Cokatalysators. Mit Zunahme des sterischen Anspruchs der *ortho*-Arylsubstituenten steigt ebenfalls das molekulare Gewicht. Im Allgemeinen entstehen bei Verwendung der Eisen-Systeme Produkte mit höherem molekularem Gewicht als unter Benutzung der analogen Kobalt-Vertreter, die Ausnahmen von dieser Regel stellen die Systeme **16**/MMAO und **19**/MMAO dar. Die Aktivitäten der Eisen-Katalysatoren sind bemerkenswert hoch, die Katalysatorumsatzzahl kann einen Wert von 10^7 /h im Fall von **14**/MMAO annehmen. Diese Aktivitäten sind vergleichbar mit den aktivsten Ziegler-Natta Katalysatoren. Die entsprechenden Kobalt-Vertreter erreichen unter vergleichbaren Bedingungen Katalysatorumsatzzahlen, die um eine Größenordnung kleiner sind. Die Katalysatoren werden als stabil, selbst bei Temperaturen von 90 °C bis 125 °C, beschrieben. Aus den Versuchen⁴⁰ⁱ mit den in Abbildung 20 gezeigten Vorstufen mit

3. Dimerisierung von Olefinen

MMAO werden sterische und elektronische Einflüsse auf die katalytische Aktivität der aktiven Spezies und die Eigenschaften des erhaltenen Polyethylens untersucht.

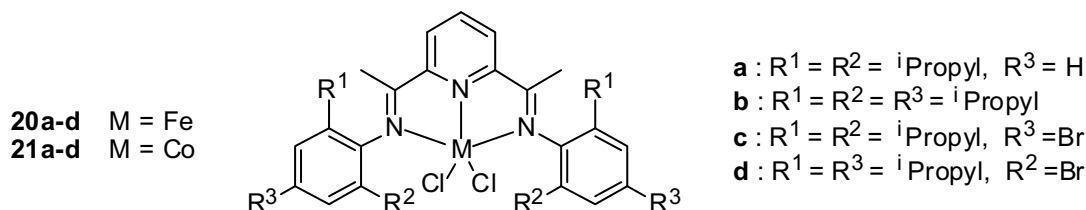


Abbildung 20. Vorstufen.

Durch elektronenziehende Gruppen in *ortho*- und *para*-Position wird der elektrophile Charakter des zentralen Eisen-Atoms gestärkt, was die Insertion von Ethylenmolekülen erleichtert. Dieser Effekt konnte durch die vergleichende Untersuchung der molekularen Struktur der Komplexe **20a** und **20c** bestätigt werden. Es trat eine Verlängerung des Bindungsabstandes zwischen dem Eisen- und den Stickstoff-Atomen auf, die durch die Abnahme der Dichte der Elektronenwolke des metallischen Zentrums durch elektronenziehende Gruppen erklärt werden kann. Die Bevorzugung des Kettenwachstums gegenüber dem Kettenabbruch bewirkt somit eine Zunahme der Aktivität. Im Gegensatz dazu verursachen elektronenschiebende Gruppen das Absinken der Elektrophilie des Eisen-Zentrums und führen somit zum Absinken des Molaren Gewichtes des gewonnenen Polyethylens. Die sterische Hinderung der *para*-Substituenten bestimmt hauptsächlich die Aktivität der Kobalt-Katalysatoren und das Polymergewicht. Das ist daran zu erkennen, dass unter sonst gleichem Substituentenmuster die Aktivität der Kobalt-Katalysatoren in folgende Richtung ansteigt: **21a** > **21c** > **21b**.

Die Fähigkeit zur Oligomerisierung wird durch Verminderung des sterischen Anspruchs der Bis(imino)pyridin-Liganden erreicht. Als zentrales Metall werden frühe⁴¹ wie auch späte^{40b c, e g, j k} Übergangselemente eingesetzt. Durch Veränderung des jeweiligen Ausgangsstoffes können verschiedene Oligomerenzusammensetzungen erhalten werden, die gewöhnlich der Schulz-Flory-Verteilung folgen. Nach Aktivierung der in Abbildung 21 dargestellten Komplexe mit MMAO in einer Lösung aus aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoffen wird Ethylen zu α -Olefinen mit erstaunlich hohen Katalysatorumsatzzahlen und hohen Selektivitäten oligomerisiert.^{40b}

3. Dimerisierung von Olefinen

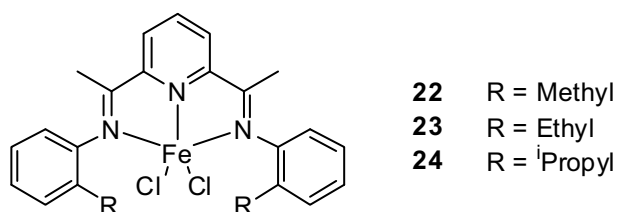


Abbildung 21. Precursoren zur Ethylenoligomerisierung

Die Katalysatorumsatzzahlen sind abhängig von der Katalysatorstruktur, dem Ethylendruck und der Temperatur und bewegen sich zwischen $1 \cdot 10^5/\text{h}$ bei 25°C und 1 atm Ethylendruck und $1.8 \cdot 10^8/\text{h}$ bei 90°C und 600 psig Ethylendruck. Sterisch anspruchsvollere Katalysatoren liefern verminderte Ergebnisse im Vergleich zu den methylsubstituierten Spezies. Die Schulz-Flory-Konstante steigt an mit steigendem sterischen Anspruch der Reste am Arylring des Liganden und sinkt mit ansteigender Temperatur. Veränderungen des Ethylendruckes haben hingegen keinen Einfluss. Durch Variation der Temperatur und der Substituenten ist eine Feineinstellung der Konstante α möglich, die Werte zwischen 0.7 und 0.85 annehmen kann. Mit Selektivitäten von mehr als 95 % wurden Olefine mit externer Doppelbindung produziert. Nach längerer Laufzeit der Reaktion unter Benutzung des Systems **22**/MMAO konnten isomerisierte Oligomere detektiert werden, die durch erneute Anlagerung an die aktive Spezies entstanden.

Die in Abbildung 22 gezeigten Verbindungen ergeben nach Aktivierung mit MMAO, TEA, MAO-IP oder TIBAL aktive Katalysatoren für die Dimerisierung höherer α -Olefine.^{40c} Die Autoren beschreiben nach Aktivierung eine schnelle und 15 min – 30 min anhaltende Erwärmung, die auf eine schnelle Initiierung der aktiven Spezies weist. Tabelle 22 zeigt ausgewählte Beispiele des Dimerisierungsvermögens an höheren α -Olefinen, in diesem Fall wurde 1-Hexen als Monomer verwendet. Die Katalysatoren sind über einen großen Temperaturbereich stabil, jedoch sinkt die Aktivität mit sinkender Temperatur wobei aber die Selektivität gegenüber linearen Produkten ansteigt.

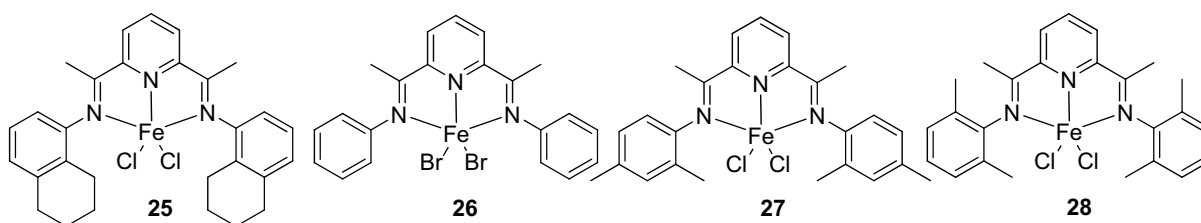


Abbildung 22. Eisenkomplexe für die Dimerisierung höherer α -Olefine.

3. Dimerisierung von Olefinen

Dieser Temperatureinfluss auf die Selektivität weist darauf hin, dass die Wahrscheinlichkeit einer (1,2)-Insertion als erster Reaktionsschritt ansteigt. Bei steigender Temperatur wird ein umgekehrter Effekt beobachtet.

Tabelle 22. Dimerisierungen mit 1-Hexen als Monomer.

Katalysator	Al/Fe	m Prekat. /mg	V_{α} Olefin /mL	T /°C	t /h	Umsatz /%	Dimer /%	n/iso
22 /MMAO	810	1.0	20	25	3	21	92	76/23
26 /MMAO	480	6.0	100	50	1	44	96	29/70
28 /MMAO	250	14.0	100	40	24	8	95	74/25

Katalysator **26**/MMAO, der keine Substituenten am Arylring trägt, produziert als einziger mehr methyl-verzweigte als lineare Olefine und isomerisiert das nicht-dimerisierte Substrat. Im Gegenteil dazu produziert eine eigentlich als Polymerisationskatalysator bekannte Verbindung, **28**/MMAO, 1-Hexen in sehr schlechter Aktivität aber in gewohnter Selektivität. Die Nutzung anderen Metallzentren stellt eine Möglichkeit des Tunings von Aktivität und Selektivität der Dimerisierungsreaktionen dar. In verschiedenen Publikationen werden Untersuchungen an Kobalt-Systemen^{40e g,k} und Vanadium-Systemen⁴¹ durchgeführt.

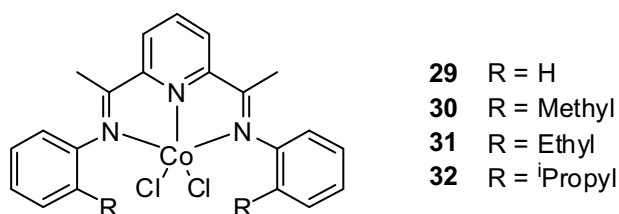


Abbildung 23. Kobaltkomplexe.

Die in Abbildung 23 durch Zugabe von MMAO aktivierten Präkatalysatoren dimerisieren verschiedene α -Olefine mit einer höheren Selektivität zu den linearen Produkten als die analogen Eisenverbindungen. 1-Buten wird mit einer Selektivität von bis zu 97 % zu den linearen Dimeren überführt. Jedoch ist die Katalysatoraktivität geringer als die der Eisen-Analoga. Die hohe Linearität der Produkte wird durch hohe Geschwindigkeit der Kettenübertragung gegenüber dem Kettenwachstum bestimmt. Als Konkurrenzreaktion verläuft die Isomerisierung. Da Propen nicht zu einem internen Olefin isomerisiert werden kann, werden hier Selektivitäten von 99.9 % 1-Hexen erreicht. Das Dimer wird dann in der Folgereaktion isomerisiert und dimerisiert unter Bildung von Nonenen, Dodecenen und auch Spuren höherer Olefine konnten nachgewiesen werden. Diese

3. Dimerisierung von Olefinen

Oligomerisierung entspricht eher einem Stufenwachstum, denn einem Kettenwachstum, da die Konzentration der verschiedenen Produkte stark von unterschiedlichen Faktoren, wie zum Beispiel dem Umsatz oder der tatsächliche Katalysatorstruktur, abhängig ist. Die Untersuchung sterischer und elektronischer Aspekte erfolgte durch die in Abbildung 24 gezeigten Katalysatorvorstufen.

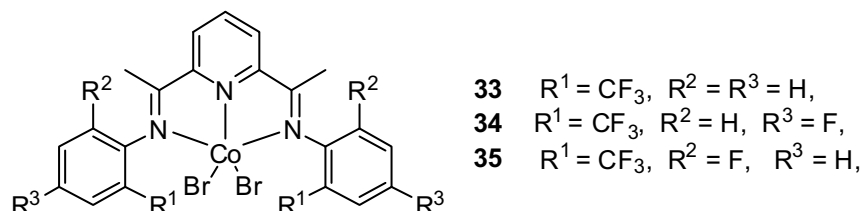


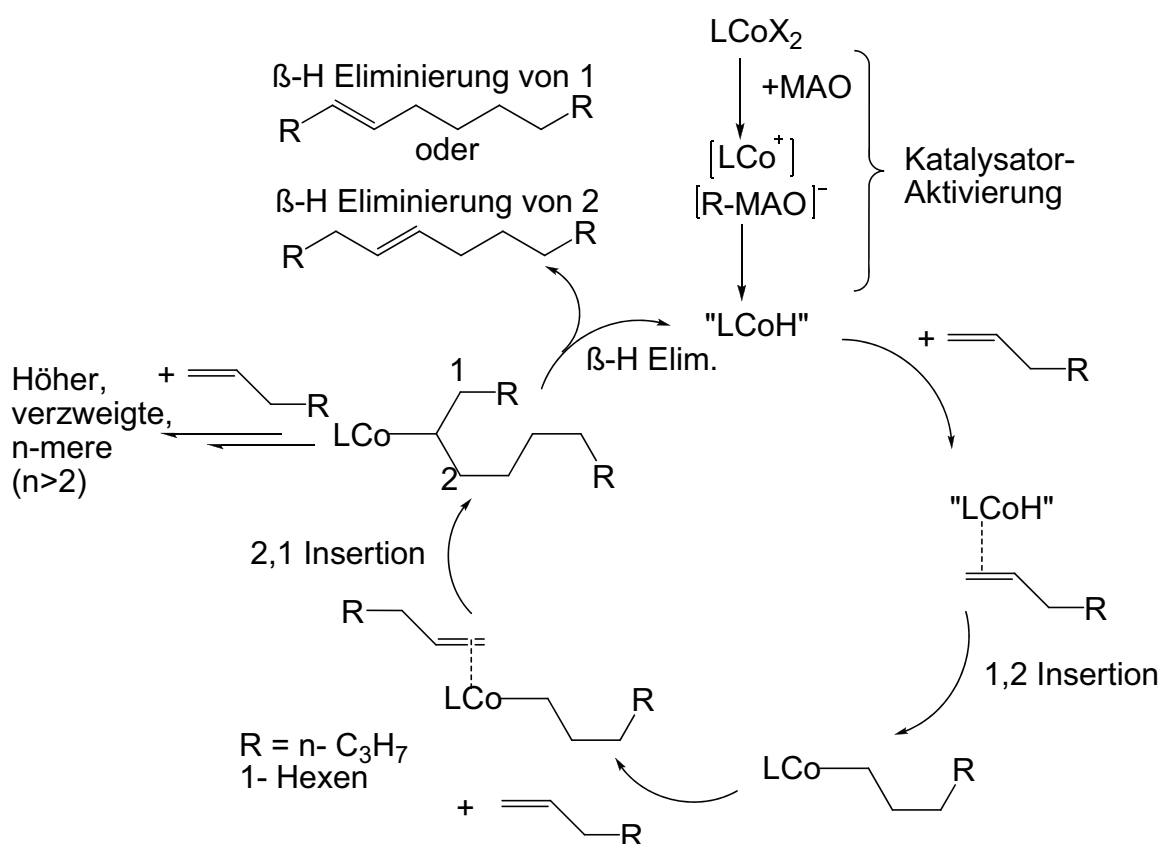
Abbildung 24. Kobalt Precursoren.

Es stellte sich heraus, dass sich die Bis(imino)pyridin-Komplexe, die Trifluormethylgruppen enthalten, durch eine größere Aktivität in der Oligomerisierung und Polymerisierung von Ethylen auszeichnen, möglicherweise als Konsequenz der Zunahme der Elektrophilie des metallischen Zentrums, und somit eine längere Lebensdauer des Katalysators gewährleisten. Überraschenderweise erreichte das System **35**/coMAO mit einer Aktivität von $> 100\,000\text{ g mmol}^{-1}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$ ein besseres Ergebnis in der Ethylen-Polymerisierung als die analoge Eisen-Verbindung. Die Resultate der Oligomerisierung von Propen, 1-Buten und 1-Hexen zeigen, dass das System **35**/MAO stets um 2 Größenordnungen aktiver ist unter gleichen Bedingungen als die nichtfluorierte aktive Spezies **30**/MAO. Ungeachtet des verwendeten α -Olefins entstehen hauptsächlich lineare Dimere zu 72 – 92 %, die produzierten Trimere sind stets verzweigt, so 1-Buten oder 1-Hexen die Ausgangssubstanz war.

Tellmann und Mitarbeiter^{40k} postulieren einen Mechanismus, der in Schema 6 dargestellt ist. Nach anfänglicher Behandlung des Kobalt-(II)-dihalogen-Precursors mit MAO wird der aktive Katalysator erhalten, der als Kobalt-hydridartige Spezies formuliert wird. Im Reaktionszyklus werden zwei aufeinander folgende Insertionen durchlaufen. Der Kettenabbruch erfolgt durch β -Hydrid-Eliminierung und formt den aktiven Katalysator zurück. Die Autoren weisen darauf hin, dass dieser Kobalt-Hydrid-Komplex „LCoH“ sich unterscheiden muss von dem bereits bekannten neutralen, diamagnetischen Kobalt(I)hydrid-Komplex, da der Letztere unfähig ist C-C-Bindungen zu knüpfen. Der Reaktionszyklus folgt den Beobachtungen, die die

3. Dimerisierung von Olefinen

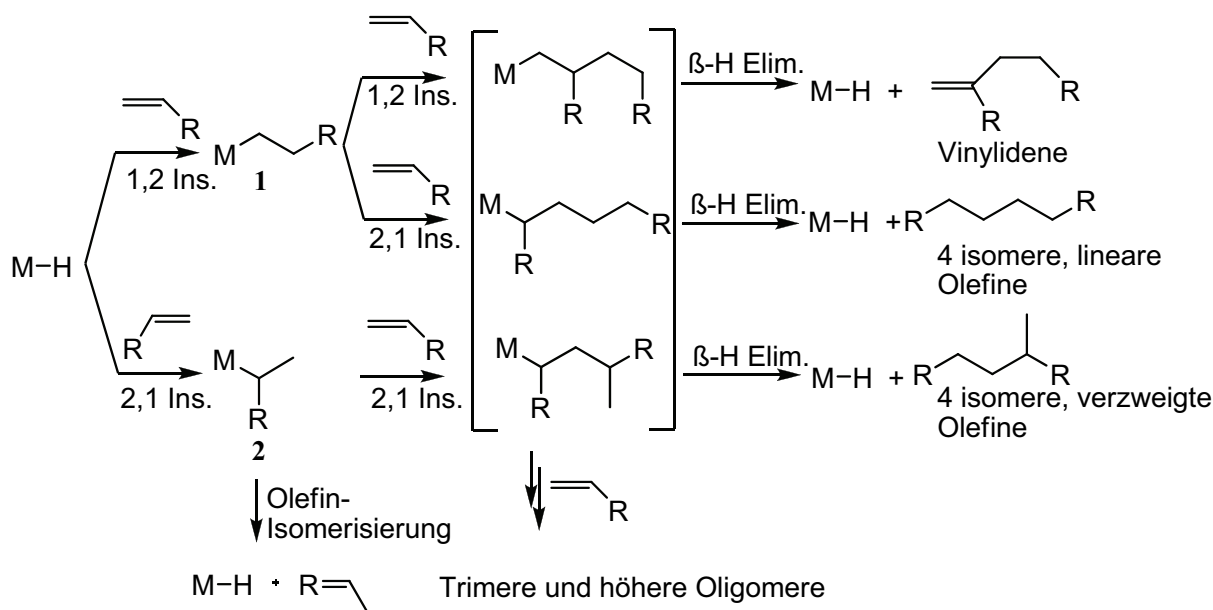
Autoren während der Dimerisierung verschiedener α -Olefine gemacht haben. So traten keine verzweigten α -Olefindimere auf, der Grad an isomerisierten Produkt ist gering. Da keine verzweigten, dimeren Produkte bei der Reaktion von Propen und 1-Buten auftraten wird angenommen, dass das erste Olefine regioselektiv (1,2)- und ein weiteres Molekül in einem (2,1)-Schritt inserieren. Die Verteilung der Oligomeren weist darauf hin, dass nach der zweiten Anlagerung eines Monomers die β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt ist gegenüber der Anlagerung weiteren Monomere. Die Insertion weiterer Monomere erfolgt nur langsam unter Bildung von verzweigten Trimeren und Tetrameren.



Schema 6. Mechanismus für die Dimerisierung von α -Olefinen.

An einer Reihe von Pyridin(bisimino)-Eisen-Katalysatoren, welche Aktivität in der Oligomerisierung von Ethylen und Propylen zeigen, postulieren Small und Marcucci^{40c} einen Mechanismus (siehe Schema 7), der die Bildung von verschiedenen Produkten beinhaltet.

3. Dimerisierung von Olefinen



Schema 7. Mechanismus zur Dimerisierung von α -Olefinen.

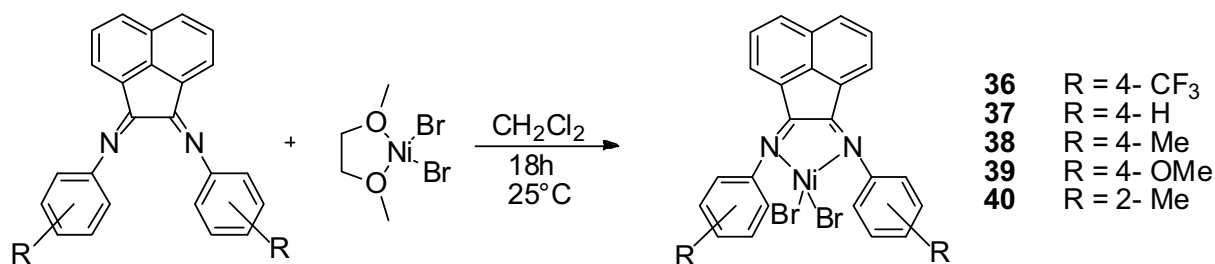
Die Autoren postulieren ein Metallhydrid als aktive Spezies, welches durch Katalysator-Aktivierung oder β -Hydrid-Eliminierung gebildet wird. Der erste Schritt in der Kopf-Kopf-Kupplung ist die (1,2)-Insertion des α -Olefins unter Bildung der Metall-Alkyl-Spezies **1**. Um im zweiten Schritt ein lineares Dimer zu erhalten, muss das folgende Olefin in (2,1)-Regiochemie insertieren. Erfolgt dann die β -Hydrid-Eliminierung können 4 isomere, lineare Olefine entstehen (*cis*- α und *trans*- α - sowie *cis*- β - und *trans*- β -Olefine). Wird das Olefin in der zweiten Insertionsstufe jedoch auch (1,2)-insertiert, so entstehen Vinylidene. Der Ablauf konkurrierenden Nebenreaktionen wird ebenfalls schematisiert. Wird ein Olefin im ersten Schritt nicht-regioselektiv (2,1)-insertiert, entstehen aus der Metall-Alkyl-Spezies **2** isomerisierte Olefine oder aber unter erneuter Insertion eines Olefins nichtlineare Dimere. Verläuft die β -Hydrid-Eliminierung nach der zweiten Insertionsstufe nicht schneller als die Insertionsstufen, die zum sekundären Metall-Alkyl-Komplex führen, entstehen neben den gewünschten Dimeren auch Trimere und höhere Oligomere.

N,N-bidentate Liganden wurde erstmals von Brookhart et al. im Jahre 1995 als Polymerisierungskatalysatoren für Ethylen und α -Olefinen beschrieben. Die ausgeprägte Neigung von Übergangsmetallkatalysatoren β -Hydrid-Eliminierungsreaktionen zu unterliegen, privilegiert diese Klasse von Substanzen aber auch zum Einsatz in Dimerisierungs- und Oligomerisierungsprozessen. Eine große Vielfalt von Liganden wurde erfolgreich synthetisiert und getestet, durch deren

3. Dimerisierung von Olefinen

sorgfältiges Tuning konnte die Produktzusammensetzung von kurzkettigen Oligomeren bis zu Polymeren variiert werden.⁴² Die Fähigkeit der Übergangsmetallkatalysatoren Polymere zu bilden, ist in dem sterischen Anspruch der α -Diimin-Liganden begründet. Als Monomere wurden neben Ethylen auch Propylen eingesetzt. Die Aktivierung der Nickel-Halogen-Komplexe erfolgt durch MAO. Die Arylringe befinden sich annähernd orthogonal zur Ebene, die durch das Metall und die koordinierenden Stickstoffatome gebildet werden. Die Koordination des Ringes platziert die sterisch anspruchsvollen Substituenten in axiale Position, die somit die axiale Annäherung von Olefinen verhindern und die Geschwindigkeit des Kettenwachstums gegenüber der Geschwindigkeit des Kettenabbruchs bevorzugt. Fehlen die sterische anspruchsvollen Substituenten in *ortho*-Position des Arylringes, produziert das resultierende Ni(II)-System Ethylen-Oligomere, die der Schulz-Flory-Verteilung folgen.

Sterisch ungehinderte Ni(II)-Katalysatoren dimerisieren ebenso auch Propylen.^{42d} Die in Gleichung 9 gezeigten Verbindungen werden durch Lösen eines leichten Überschusses an freiem Diimin und 1,2-(Dimethoxyethan)nickel(II)bromid in Dichlormethan gebildet. Der erhaltene Nickel-Komplex fällt aus der Lösung aus und wird durch Waschen mit Diethylether aufgereinigt. Der aktive Oligomerisierungskatalysator wird durch Behandlung der Precursoren mit einem Cokatalysatoren, wie zum Beispiel MAO, MMAO, Et₂AlCl oder MAO-IP gebildet.



Gleichung 9.

Die produzierten α -Olefine sind zum größten Anteil lineare α -Alkene. Im Rückstand sind auch lineare β -Alkene enthalten. Zunahme der Verzweigung tritt erst bei längerer Reaktionslaufzeit auf und liefert nur geringe Mengen an Produkt (< 2 % des Gesamtumsatzes). Aus den Versuchen konnten allgemeine Trends, die den Einfluss von Temperatur, Ethylendruck, Ligand und Cokatalysator betreffen, erhalten werden. Aktive Katalysatoren für die Dimerisierung von Propylen konnten durch Behandlung der Nickel-Komplexe mit MMAO und Et₂AlCl erhalten werden. Diese aktiven Spezies

3. Dimerisierung von Olefinen

bilden mit einer Selektivität von mehr als 99 % Dimere des Propylens ohne Spuren längerkettiger Olefine. Tabelle 23 zeigt die genaue Aufschlüsselung der Produktverteilung einiger durchgeführter Versuche und Schema 8 die Entstehung der einzelnen Produkte.

Tabelle 23. Dimerisierung von Propylen in 50 mL Toluol.

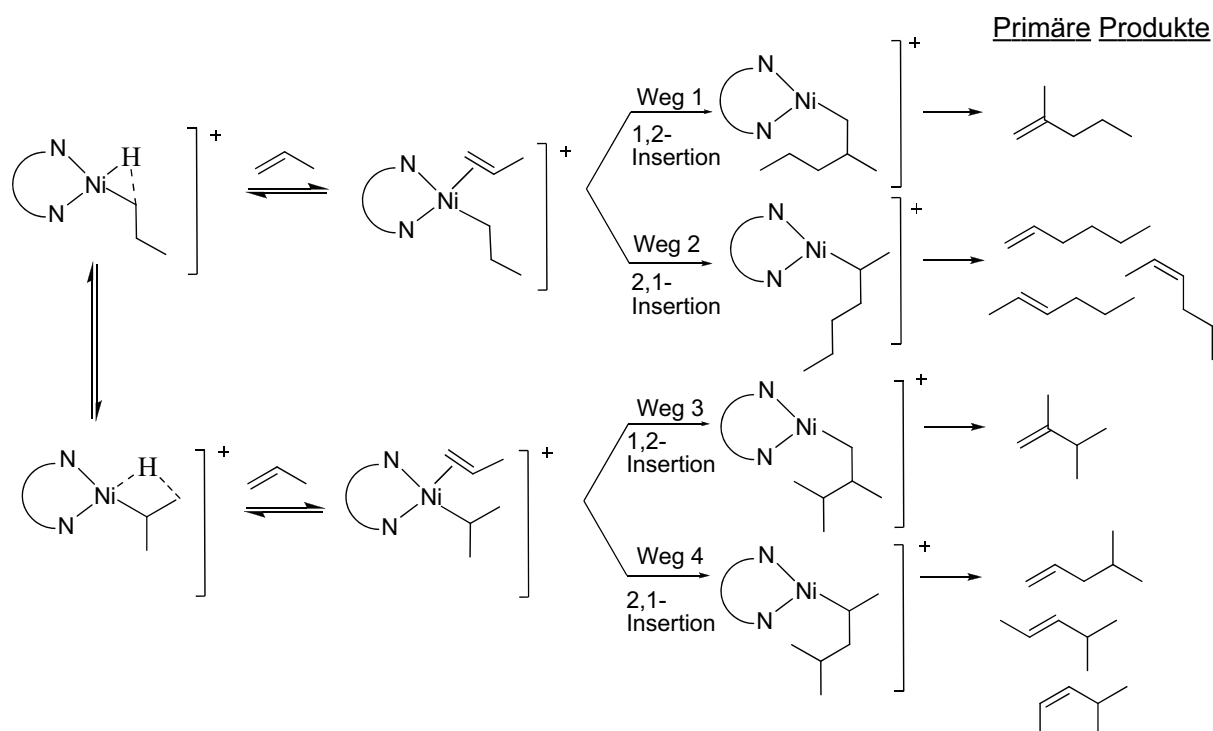
Katalysator	p/atm	T/°C	TOF	Produktverteilung				
				Weg 1	Weg 2	Weg 3	Weg 4	Isom.
36 /MMAO	2	0	14600	19	41	9	20	11
36 /MMAO	2	28	10000	21	38	8	18	15
36 /MMAO	1.1	0	4410	19	38	8	21	14

Bedingungen: 1300 /1 = Al/Ni, t = 30 min, TOF = (mol C₃H₆/((mol an Ni)h))

Durch die Verwendung elektrophiler, mit MMAO aktivierter Precursoren bei Temperaturen um 0 °C und Propylendrücken von 2 atm konnte ein Maximum in den Katalysatorumsatzzahlen erreicht werden, welche bei geringer Propylenkonzentration von diesen abhängig sind. Das spiegelt sich auch in der Beobachtung wider, dass bei einer Temperatursteigerung von 0 °C auf 28 °C die Katalysatorumsatzzahl sinkt, da ebenfalls die Löslichkeit des Propylens in Toluol sinkt. Es tritt Produktisomerisierung bis zu einem gewissen Grad nach der Kettenübertragung auf, die jedoch im Vergleich zur Geschwindigkeit der Bildung von Dimeren langsam verläuft und nur 10 % des Gesamtprozentsatzes ausmacht. Durch Absinken der Temperatur und Erhöhung des Propylendruckes kann diese Nebenreaktion minimiert werden. Der Grad an Isomerisierung verringert sich ebenfalls bei Verwendung von Et₂AlCl im Vergleich zur Benutzung von MMAO. Das optimale MMAO/Ni-Verhältnis entspricht 1300/1 um maximale Katalysatorumsatzzahlen zu erhalten. Im Gegensatz dazu reichen schon niedrigere Cokatalysator/Präkatalysator-Verhältnisse bei der Oligomerisierung von Ethylen aus.

Der Reaktionsmechanismus geht nicht von einem Nickel-Hydrid-Komplex aus, sondern von einem kationischen Nickel-Alkyl-Komplex, der als β -agostisches Intermediat vorliegt. Aus Schema 8 ist zu erkennen, dass die Bildung der Isomeren davon abhängig ist, ob n-Propyl- oder Isopropylgruppen wandern, ob die Wanderung als 1,2- oder 2,1-Insertion erfolgt und in welcher Richtung die β -Hydrid-Eliminierung stattfindet.

3. Dimerisierung von Olefinen



Schema 8. Produktverteilung der Propylendimerisierung.

Ein Beispiel des Polymerisierungsvermögens ist die Homopolymerisierung von *trans*-2-Buten, realisiert durch die in Abbildung 25 dargestellten Nickel-Precursoren und die Homopolymerisierung von *cis*-2-Buten durch die Palladium Verbindung analoger Liganden, dargestellt in Abbildung 26.^{42e}

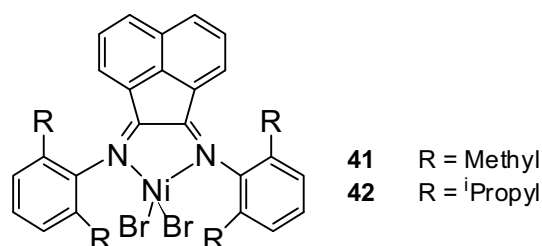


Abbildung 25. Nickel Precursoren.

Es konnten Katalysatorumsatzzahlen von 1700 pro Stunde für die aktive Spezies, die aus dem Verbindung **41** durch Aktivierung erhalten wurde und 1100 pro Stunde für den aktivierten Komplex **42** erhalten werden. Das resultierende Polymer ist regioregular und trägt eine Methylgruppe an jedem dritten Kohlenstoffatom. Aus NMR-Analysen konnte eine ataktische Stereochemie nachgewiesen werden. Die Polymerisierung des *cis*-Isomers gelang nicht durch die Nickel(II)-Verbindungen, jedoch durch den kationischen Pd(II)-Katalysatoren.

3. Dimerisierung von Olefinen

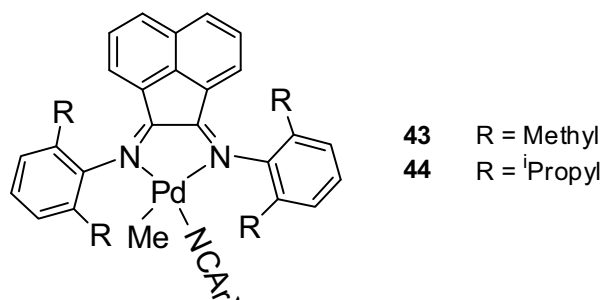


Abbildung 26. Palladium Katalysatoren.

Es wurde Aktivität in der Polymerisierung von *trans*- und *cis*-2-Buten gefunden, wobei der Einsatz eines Aktivators oder Cokatalysator nicht benötigt wird. Die Produktivitäten ausgehend von *trans*-2-Buten ist jedoch viel geringer als die der korrespondierenden Ni(II)diimin-Spezies. Das Poly(*cis*-2-buten) erreicht auch nicht das molekulare Gewicht des Poly(*trans*-2-buten)es, was einer höheren Energiebarriere der Insertion, welche die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt, zugeschrieben wird. Die Erforschung des Polymerisierungsvermögens ist von aktuellem Interesse was die hohe Zahl neuer Publikationen, zum Beispiel zur Untersuchung der elektronischen Effekte der Polymerisierungskatalysatoren, belegt.⁴⁴

3. Dimerisierung von Olefinen

3.2 Eigene Ergebnisse

3.2.1 Dimerisierung von Isopren

Verschiedene *in situ* generierte Palladium-Carben-Katalysatoren wurden in der Dimerisierung von Isopren getestet. Im Vergleich zur Dimerisierung von Butadien unter Verwendung gleicher Katalysatoren zeigt sich, dass die Reaktivität von Isopren geringer ist und zusätzlich verschiedene Regioisomere gebildet werden können.^{38m}

Als Lösungsmittel wurde Isopropanol eingesetzt, da zum einen hohe Katalyseaktivitäten in Alkoholen möglich sind und zum anderen die Bildung von Telomeren, die bei der Konkurrenzreaktion von Alkohol und Dien gebildet werden, vermindert auftritt. Aus dem Katalysezyklus, welcher die Telomerisierung beschreibt (Kapitel 2, Schema 2 und 3) ist die Bildung der dimeren Produkte leicht nachvollziehbar. Die resultierenden Decatriene werden durch eine reduktive Eliminierung aus den Decadienylpalladium-Intermediaten gebildet. Unter dem Einsatz von sterisch anspruchsvollen Carben-Liganden kann die Telomerbildung vollständig vermieden werden. Abbildung 27 zeigt einige der getesteten sterisch anspruchsvollen Liganden.

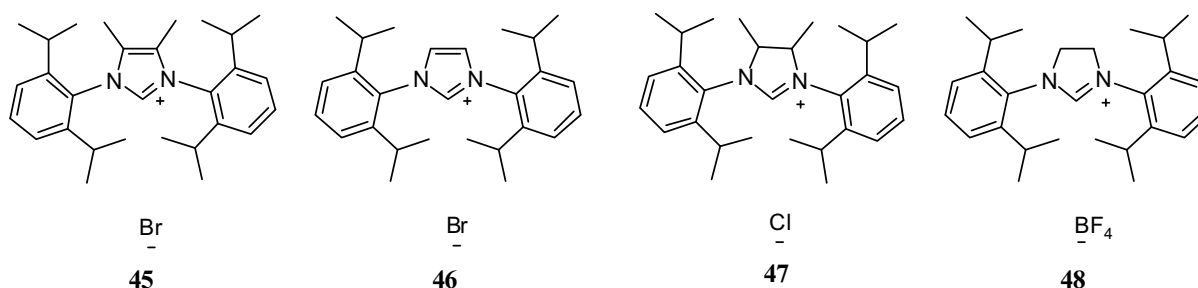
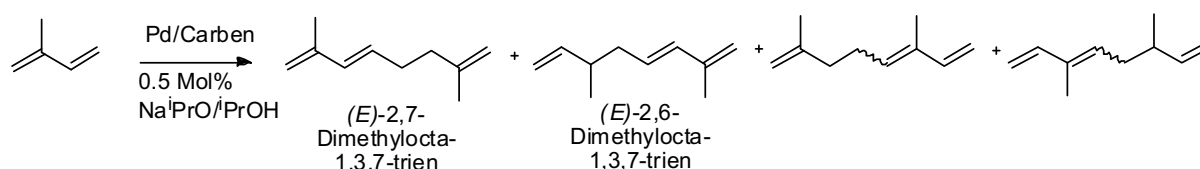


Abbildung 27. Imidazolium Salze in der Dimerisierung von Isopren.

Jolly^{2c} berichtet, dass von den 4 möglichen Produkten der Isoprendimerisierung lediglich zwei gebildet werden. Diese entstehen durch Schwanz-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der beiden Dienmoleküle. Es ließ sich zeigen, dass das 2,6-disubstituierte Isomer das Produkt einer kinetisch kontrollierten Reaktion ist; das 2,7-Isomer ist thermodynamisch stabiler. Von den verschiedenen Regioisomeren (Gleichung 10) konnten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jolly, die bereits genannten Verbindungen als Hauptprodukte isoliert werden. Jedoch werden auch anderen Isoprendimeren, wenn auch in geringerem Umfang, detektiert.

3. Dimerisierung von Olefinen

Von den verschiedenen Regioisomeren konnten die Verbindungen (*E*)-2,7-Dimethylocta-1,3,7-trien (A') und (*E*)-2,6-Dimethylocta-1,3,7-trien (B') mittels umfangreicher NMR-Analyse identifiziert werden. Die *E*-Konfiguration der zentralen Doppelbindung wurde über die Kopplungskonstante ($^3J = 15.5$ Hz) bestätigt, welche die *trans*-Orientierung der olefinischen Protonen in beiden Verbindungen widerspiegelt.



Gleichung 10.

In Tabelle 24 sind ausgewählte Ergebnisse der Dimerisierungsreaktion in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ /1,3-Diisopropylphenyl-4,5-dimethyl-imidazoliumbromid und 0.5 mol% $\text{Na}^i\text{PrO}^j\text{PrOH}$ dargestellt. Die Produktzusammensetzung in Hinblick auf die Regioselektivität der Dimere ist von verschiedenen Parametern abhängig. Für akzeptable Umsätze werden Reaktionstemperaturen von mindestens 70 °C benötigt.

Tabelle 24. Katalytische Dimerisierung von Isopren - Variation der Reaktionsbedingungen.

Nr.	Pd/ mol%	T/ °C	t/ h	Ausbeute ^[a] /%	Selektivität ^[b] /%		
					A'	B'	andere
1	0.01	70	48	69	41	37	22
2	0.02	70	24	63	42	38	20
3	0.01	90	48	86	57	26	17
4	0.02	90	24	72	58	26	16
5*	0.02	90	24	98	60	25	15
6	0.01	110	24	70	65	18	17
7	0.01	130	24	69	55	11	34

Reaktionsbedingungen: $\text{Pd}(\text{acac})_2$, L = 1,3-Diisopropylphenyl-4,5-dimethyl-imidazoliumbromid **45**, Pd/L = 1/10, 15 mL 0.5 mol% $\text{Na}^i\text{PrO}^j\text{PrOH}$, 10 mL Isopren, $p_{\text{N}_2} = 30$ bar, * $p_{\text{N}_2} = 50$ bar; ^[a] Ausbeute regioisomerer Dimere; ^[b] Selektivität regioisomerer Dimere.

Die Regioselektivität der Isoprendimere kann durch die Temperatur beeinflusst werden. Während bei 70 °C (Tabelle 24, Nr. 1 und 2) annähernd eine 1:1-Mischung von Schwanz-Kopf- und Schwanz-Schwanz-verknüpften Produkten erhalten werden, bedingt eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Produktspektrums zu Gunsten von A'. Die Bildung der Schwanz-Schwanz Verknüpfung erfolgt mit 65 %.

3. Dimerisierung von Olefinen

Durch Erhöhung des Stickstoffdrucks von 30 bar auf 50 bar (Tabelle 24, Einträge 4 vs. 5) kann eine Steigerung der Ausbeute bei 0.02 mol% Palladiumeintrag erreicht werden. Zu erklären ist dieser Effekt durch das Gleichgewicht von Isoprenmolekülen in flüssiger und gasförmiger Phase. Während bei 90 °C anteilig Isoprenmoleküle in der Gasphase vorhanden sind und erst mittels Diffusion zum Katalysator gelangen, sind bei 50 bar bei gleicher Temperatur die Isoprenmoleküle vollständig in der flüssigen Phase vorhanden. Jedoch treten bei Temperaturen von über 90 °C verschiedene Nebenreaktionen des Isoprens auf. Neben den Produkten der Diels-Alder Reaktion unter Bildung von Vinylcyclohexen-Derivaten wird auch die Polymerisierung der Ausgangssubstanz beobachtet.

Die folgenden Experimente wurden deshalb bei Temperaturen von 70-90 °C durchgeführt. In den Tabellen 25 und 26 wird der Einfluss verschiedener Liganden dargestellt.

Tabelle 25. Katalytische Dimerisierung von Isopren bei 90 °C.

Nr.	Ligand	Pd [mol%]	Ausbeute ^[a] [%]	Selektivität ^[b] [%]		
				A`	B`	andere
1	PCy ₃	0.02	14	84	<1	15
2	PPh ₃	0.02	3	16	<1	83
3	5	0.02	87	70	22	8
4	45	0.02	72	58	26	16
5	46	0.02	62	71	16	13
6*	47	0.02	98	75	16	9
7	48	0.02	84	81	11	8

Reaktionsbedingungen: Pd(acac)₂, Pd/L = 1/10, t = 24 h, pN₂ = 30 bar, T = 90 °C, 15 mL 0.5 mol% NaⁱPrO/ⁱPrOH, 10 mL Isopren, * 20 mL 0.5 mol% NaⁱPrO/ⁱPrOH, 5 mL Isopren; ^[a] Ausbeute regioisomerer Dimere; ^[b] Selektivität regioisomerer Dimere.

Aktive Spezies, die Phosphan-Liganden enthalten, zeigen eine geringe Katalysatoraktivität (Tabelle 25, Einträge 1 und 2). Unter Verwendung von Tricyclohexylphosphan wird vermehrt das Schwanz-Schwanz-verknüpfte Produkt erhalten. Im Vergleich der Liganden **45** und **46** (Tabelle 25, Nr. 4 und 5) zeigt sich, dass Methylsubstituenten an C-4 und C-5 Position des Heterozyklus einen positiven Effekt auf die Aktivität und Selektivität zum Schwanz-Kopf-verknüpften Produkt zeigen. Unter Verwendung von Ligand **47** kann vollständiger Umsatz zu den Dimeren auch mit reduziertem Palladiumeintrag erreicht werden (Tabelle 25, Nr. 6 und Tabelle 26, Nr. 3). Ein direkter Vergleich zwischen den Liganden **45-46** und **47** in Bezug auf

3. Dimerisierung von Olefinen

die Aktivität kann nicht erfolgen, da verschiedene Anionen in den Verbindungen verwendet wurden. Aus den Telomerisierungsversuchen mit Butadien ist bekannt, dass die Anionen ebenfalls einen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren haben.

Tabelle 26. Katalytische Dimerisierung von Isopren bei 70 °C.

Nr.	Ligand	pN ₂	Pd	Ausbeute ^[a] /%	Selektivität ^[b] /%		andere
		/bar	/mol%		A`	B`	
1	5	30	0.01	68	47	37	16
2	5	50	0.01	68	45	38	17
3	47	30	0.01	93	72	17	11
4	47	30	0.005	35	67	17	16
5	48	30	0.01	82	74	16	10
6	48	30	0.005	76	71	15	14

Reaktionsbedingungen: Pd(acac)₂, Pd/L = 1/10, t = 24 h, T = 70 °C, 15 mL 0.5 mol% Na⁺PrO⁻/PrOH, 10 mL Isopren; ^[a] Ausbeute regioisomerer Dimere; ^[b] Selektivität regioisomerer Dimere.

Im Allgemeinen werden keine Telomere des Isoprens mit dem Lösungsmittel beobachtet mit Ausnahme von Reaktionen unter Verwendung von Ligand **5**, welche Spuren des methylysubstituiertes Octadienyl-isopropylether bilden. Als Nebenprodukte werden Oligomerisierungsprodukte des Isoprens und im geringem Umfang auch Vinylcyclohexen-Derivate beobachtet.

3.2.2 Dimerisierung von α -Olefinen

3.2.2.1 N,N,N-tridentate Bis(imino)pyridinkomplexe in der Katalyse

Während der Diplomarbeit⁴⁵ wurden verschiedene Liganden des Typs *N,N,N*-tridentate Bis(imino)pyridin, Terpyridin, Pyridin-(2,6)-bis(oxazolin), Pyridin-(2,6)-bis(imidazol), Carben und Diphosphanylamin in der Dimerisierung von linearen, endständigen und internen Olefinen getestet. Es konnte gezeigt werden, dass nur der Bis(imino)pyridin-Ligand in Kombination mit Eisen-, Cobalt- oder Chromzentren signifikante Mengen an Dimeren und höheren Oligomeren bildet. Als Modellsysteme wurden Komplexe des Bis(imino)pyridin-Liganden mit unterschiedlichen Metallzentren synthetisiert. Als effektivstes System wurde der Komplex **22** (Abbildung 28) identifiziert. Im Vergleich zu den Komplexen, welche Chrom und Kobalt als Metallzentren enthalten (Abbildung 30), können ausgehend von verschiedenen Edukten nur verminderte Umsätze an Dimeren detektiert werden. Die Katalysatoren wurden zunächst an 1-Hexen getestet. Die Durchführung der Dimerisierung von α -

3. Dimerisierung von Olefinen

Olefinen folgt einer allgemeinen Arbeitsvorschrift, die im experimentellen Teil dieser Arbeit zu finden ist. Als Cokatalysator diene zunächst modifiziertes Methylalumoxan (MMAO). Die Modifizierung besteht in dem Austausch von 25 % der Methylgruppen durch Isobutylgruppen und soll eine längere Haltbarkeit des Cokatalysators bewirken.

Tabelle 27. Dimerisierung von 1-Hexen.

Nr.	Katalysator	Umsatz / %	2-Hexen / %	n-Hexan / %	Dimer / %	n/iso	Trimer / %	Σ / %
1	22 /MMAO	63	1	1	52	71/29	<1	91
2	22 /MMAO	63	2	1	48	72/28	<1	88
3	22 /MMAO	85	2	1	54	72/28	9	81
4	22 /MMAO	93	3	2	57	68/32	12	81
5	22 /MMAO	95	3	2	62	69/31	10	82

Reaktionsbedingungen: Olefin/Fe = 16000/1, Al/Fe = 200/1, T = 30 °C, t = 1 h

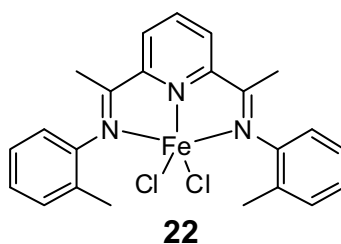


Abbildung 28. Bis(imino)pyridin-Eisenkomplex.

Die Quantifizierung der Dimere erwies sich als problematisch, da sich die Zusammensetzung, ersichtlich aus dem n/iso-Verhältnis mit unterschiedlichen Katalysatoren unterschiedlich gestaltet. Weiterhin ist zu beachten, dass sich die Reaktivität des Systems während der Experimentierphase veränderte. In der Anfangsphase war der Umsatz auf 63 % beschränkt. Da der Versuch mit Komplex **22** häufiger wiederholt wurde, konnte festgestellt werden, dass der Umsatz der Reaktion langsam anstieg und sich bei ~ 95 % einstellte. Dabei schwankt der Anteil der Dimere in diesem Gemisch zwischen 54 % und 62 %. Das n/iso-Verhältnis ist annähernd konstant. Es ist anzunehmen, dass durch Veränderungen des Cokatalysators diese Unterschiede in der Reaktivität verursacht wurden, da alle weiteren beeinflussenden Parameter dieser Reaktion unverändert blieben. Die Temperatur und Reaktionslaufzeit blieben bei den durchgeführten Versuchen konstant. Das zugesetzte Olefin wurde vor der Reaktion über Natrium getrocknet. Das als Cokatalysator verwendete MMAO wurde aus Gründen der Stabilität nach

3. Dimerisierung von Olefinen

Vorschrift der Firma Akzo Nobel bei einer Temperatur von 5 – 10 °C und unter einer Argonatmosphäre gelagert. Trotz dieser Sicherheitsmaßnahmen scheint eine Veränderung der Komponente stattgefunden zu haben, die für die Reaktivitätsunterschiede verantwortlich sein könnte.

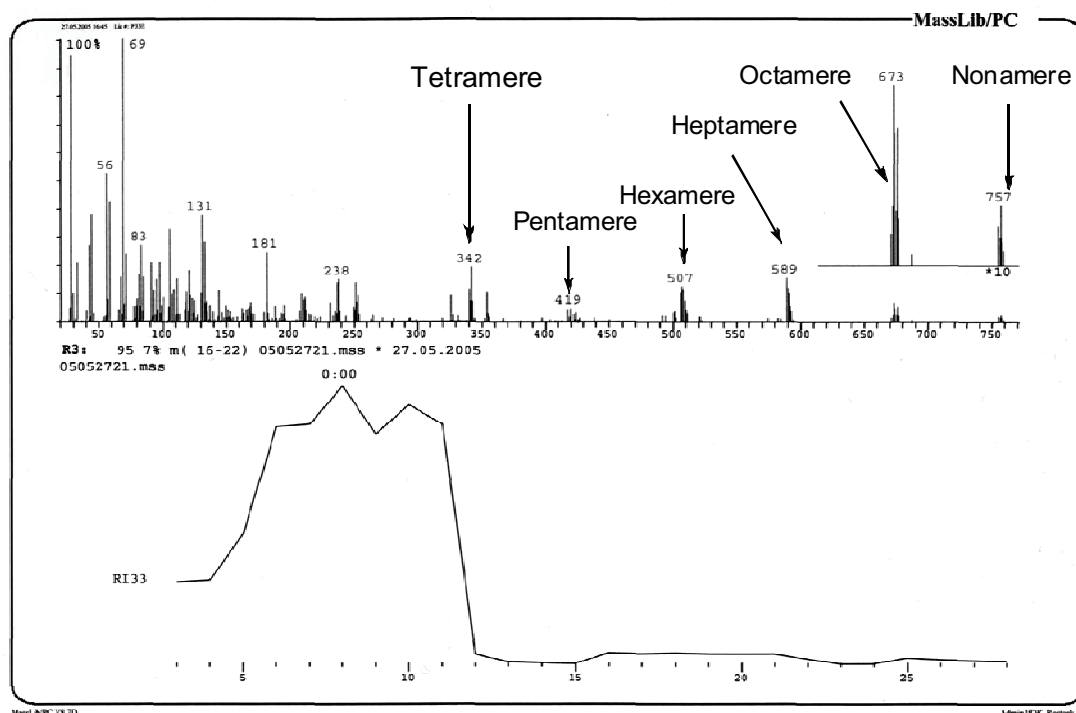


Abbildung 29 Spektrum einer 1-Hexen-Dimerisierung mit **22**/MMAO.

Aus der Wiederfindungsrate der Tabelle 27 ist zu erkennen, dass durch die GC-Analyse nicht alle Produkte identifiziert werden können. Daher wurden zusätzlich auch MS-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 29 zeigt deutlich, dass während der Reaktion der aktiven Spezies **22**/MMAO nicht nur Dimere und Trimere gebildet werden. Das langkettigste Oligomer, das nachgewiesen werden konnte, ist ein Nonamer, das mit einer exakten Masse von 757.26 g/mol im Spektrum rechts zu finden ist. Da diese Olefine aufgrund ihrer langen Laufzeit mittels GC-Untersuchung nicht bestimmt werden konnten und keine Möglichkeit der Quantifizierung dieser Substanzen bestand, können keine detaillierten Angaben zu deren Anteil im Reaktionsgemisch gemacht werden. Es wird angenommen, dass die fehlenden Prozente in der Wiederfindung auf die Bildung dieser Oligomeren zurückzuführen sind. Leichte Veränderungen des Substitutionsmusters des Liganden oder der Metallverbindung führten teilweise zum vollständigen Erliegen der Reaktion oder zu

3. Dimerisierung von Olefinen

schlechten Umsätzen und veränderten Selektivitäten was eindeutig in der Tabelle 28 zu erkennen ist.

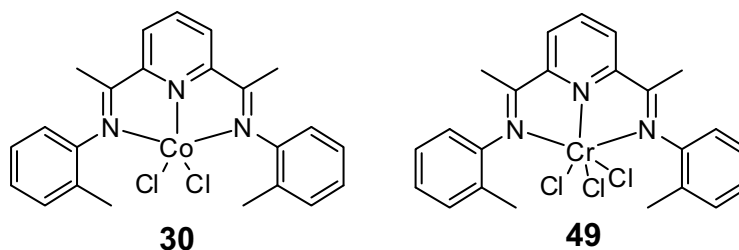


Abbildung 30. Synthetisierte Präkatalysatoren.

Tabelle 28. Dimerisierung von 1-Hexen.

Nr.	Katalysator	T /°C	Umsatz /%	2- Hexen /%	n- Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	Σ /%
1	30 /MMAO	30	59	29	1	25	97/3	0	96
2	30 /MMAO ^a	30	72	37	1	34	97/3	0	100
3	30 /MMAO	62	36	18	1	2	100/0	<1	86
4	49 /MMAO	30	7	0	0	1	0/100	0	94
5	49 /MMAO	62	24	2	0	10	25/75	4	92

Bedingungen: Olefin/Metall = 16000/1, Al/Metall = 200/1, t = 1h, ^a Al/Metall = 60/1, Olefin/Co = 5200/1.

Tabelle 28 zeigt deutlich den Einfluss, den das zentrale Metall auf die Katalyse ausübt. Das System **30**/MMAO liefert Dimere mit einem sehr guten n/iso-Verhältnis von 97/3 und einem Anteil von 25 % bei niedrigerer Temperatur. 62 °C stellt die Siedetemperatur von 1-Hexen dar. Aus Eintrag 3 wird deutlich, dass bei Temperaturerhöhungen die Aktivität der Verbindung **30** sinkt. Dieses Verhalten ist durch eine schnellere Katalysatordesaktivierung bedingt. Precursor **49** dagegen zeigt auch bei höherer Temperatur Reaktivität. Mit Erhöhung der Zugabe an Komplex **30**, siehe Eintrag 2, konnte ein Anteil von 34 % Dimer erreicht werden. Als Nebenreaktion ist die Isomerisierung des Ausgangsstoffes zu nennen, die verhältnismäßig besser abläuft als die Reaktion zu den Dimeren. Komplex **49** zeigt bei niedriger Temperatur dagegen nur wenig Reaktivität. Die schwache Aktivität dieses Systems spiegelt sich im Umsatz wider, der selbst bei hohen Temperaturen auf 24 % beschränkt bleibt. Ein n/iso-Verhältnis von 25/75 konnte bei höherer Temperatur erreicht werden und zeigt die bevorzugte Bildung von verzweigten Dimeren auf. Die Isomerisierung des Ausgangsstoffes wurde nicht beobachtet. Die Bildung von Trimeren ist bei dieser niedrigen Konzentration an Dimeren eher

3. Dimerisierung von Olefinen

ungewöhnlich und spricht dafür, dass die Dimere teilweise in gebundener Form am Katalysator verbleiben und somit gleich weiter zu Trimeren umgesetzt werden. Dagegen wird im Fall des Eisen-basierten Systems angenommen, dass die Dimere zuerst reaktiv eliminiert werden und erst durch eine hohe Konzentration an Dodecen die Trimerbildung begünstigt wird.

Die in Abbildung 31 gezeigten Komplexe zeigten keine Aktivität in der Dimerisierung von 1-Hexen. System **20a**/MMAO wurde im Vorfeld als aktiv in der Polymerisierung von Ethylen beschrieben. In der Reaktion mit 1-Hexen erfolgt lediglich zu 3 % Isomerisierung bei einem Umsatz von 5 %. Dieses Verhalten zeigt, dass durch leichte Veränderungen des Substitutionsmusters eingreifende Veränderungen der Reaktivität folgen können. Am System **50**/MMAO, welches ebenso keine Aktivität aufweist, ist zu erkennen, dass das aktive System zumindest ein Halogen benötigt, das in irgendeiner Form zur Aktivität beisteuert.

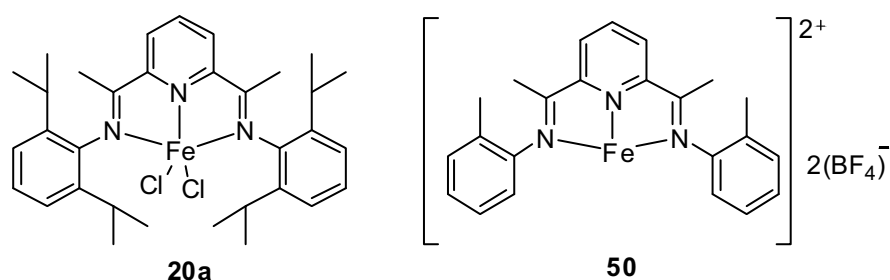


Abbildung 31. Eisen-Komplexe.

Mit dem Einstieg in ein neues Arbeitsgebiet ist es notwendig, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Daher wurden bereits in der Literatur durchgeführte Versuche von den Autoren Small und Marcucci mit dem System **22**/MMAO wiederholt. Unter analogen Bedingungen wurde 1-Hexen dimerisiert und die Ergebnisse miteinander verglichen. In Tabelle 29 sind die eigenen Ergebnisse im Vergleich zu den Literaturdaten dargestellt.

Tabelle 29. Dimerisierung von 1-Hexen.

Nr.	Katalysator	Umsatz / %	2-Hexen / %	n-Hexan / %	Dimere / %	n/iso	Trimere / %	Σ / %
1	22 /MMAO*	21	k.A.	k.A.	92	76/24	k.A.	k.A.
2	22 /MMAO	60	1	1	28	72/28	12	82
3	22 /MMAO	74	2	3	41	70/30	8	80

Bedingungen: Al/Fe = 810/1, m_{Präkat.} = 1 mg, T = 25 °C, t = 3 h, V = 20 mL, * Literaturergebnisse^{41c}
(k.A. keine Angaben).

3. Dimerisierung von Olefinen

Die Angaben die den Umsatz und die Ausbeute der in der Literatur durchgeführten Versuche betreffen, könnten den Umsatz an Dimeren entsprechen, es werden jedoch diesbezüglich keine Angaben gemacht. In den eigenen Ergebnissen sind der Umsatz und die Ausbeute stets auf die eingesetzte Masse an 1-Hexen bezogen. Wie an den eigenen Ergebnissen zu sehen ist, steigen der Umsatz und die Ausbeute an. Als Nebenreaktionen verlaufen die Isomerisierung und die Reduzierung des Ausgangsstoffes. Der Vergleich ermöglicht die Einschätzung des Handlings der durchgeführten Reaktionen und beweist, dass die unter gleichen Bedingungen ablaufende Reaktion zu ähnlichen bzw. besseren Ergebnissen führen, da eine vermehrte Bildung von Dimeren beobachtet wird. Das *n*/iso-Verhältnis unterscheidet sich geringfügig, jedoch der Umsatz dagegen beachtlich. Die Wiederfindungsrate ist bei beiden Versuchen vergleichbar. Rund 20 % der entstehenden Produkte konnten nicht mit der verwendeten GC-Analytik bestimmt werden und stellen wahrscheinlich höhere Olefine dar.

Durch die Reaktion der Komplexe mit MMAO entsteht eine aktive Spezies. Dabei werden verschiedene Eigenschaften dieses Aktivators ausgenutzt. MMAO ist eine Lewis-Säure, die durch Methylierungen und Hydrierungen des Komplexes aus diesem ein Kation bildet. Nach der Aktivierung liegt MMAO als ein nicht-kordinierendes Anion vor. Die Frage der Aktivierung schließt auch die Frage nach der Stabilität der gebildeten Spezies mit ein. Im Folgenden wurden Untersuchungen des Verhaltens der Bis(imino)pyridin-Liganden gegenüber MMAO durchgeführt. Aus der GC-MS Untersuchung (siehe Abbildung 32) ist zu erkennen, dass bei Zusatz von 5 Äquivalenten MMAO zu dem Liganden eine Mischung von verschiedenen Substanzen entsteht. Es stellte sich heraus, dass mit Zugabe von MMAO eine sofortige Farbänderung von gelb zu grün eintritt. Diese Lösung ist nach Zugabe von entgastem Wasser auch über längere Zeit stabil. Die Verbindung mit der Masse 341 bei einer Retentionszeit von 68.5 min stellt den unumgesetzten Ausgangsstoff dar, der im Vergleich der Intensitäten zumindest noch zu 30 % unverändert vorliegt. Der unvollständige Umsatz des Liganden kann verschiedene Gründe haben. Zum einen könnten die gebildeten Substanzen nicht stabil genug im gewählten Lösungsmittel sein oder die zugegebene Menge an MMAO für eine vollständige Umsetzung nicht ausreichen.

3. Dimerisierung von Olefinen

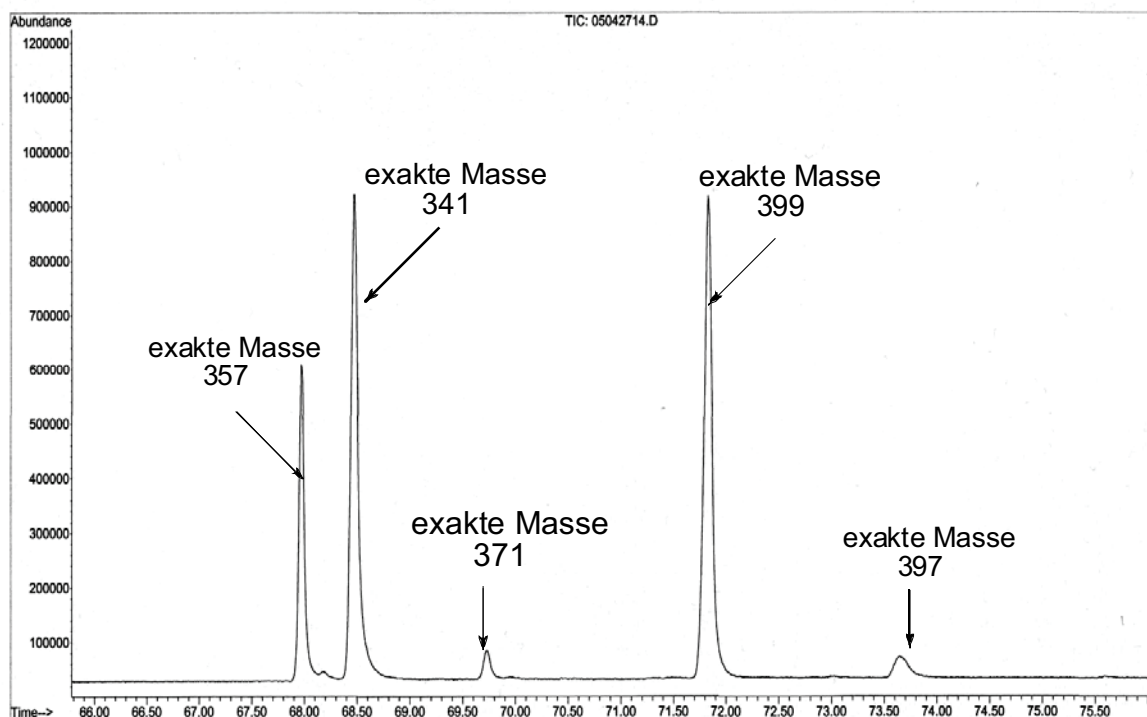


Abbildung 32. GC-MS Untersuchung L/MMAO = 1/5 in Pentan.

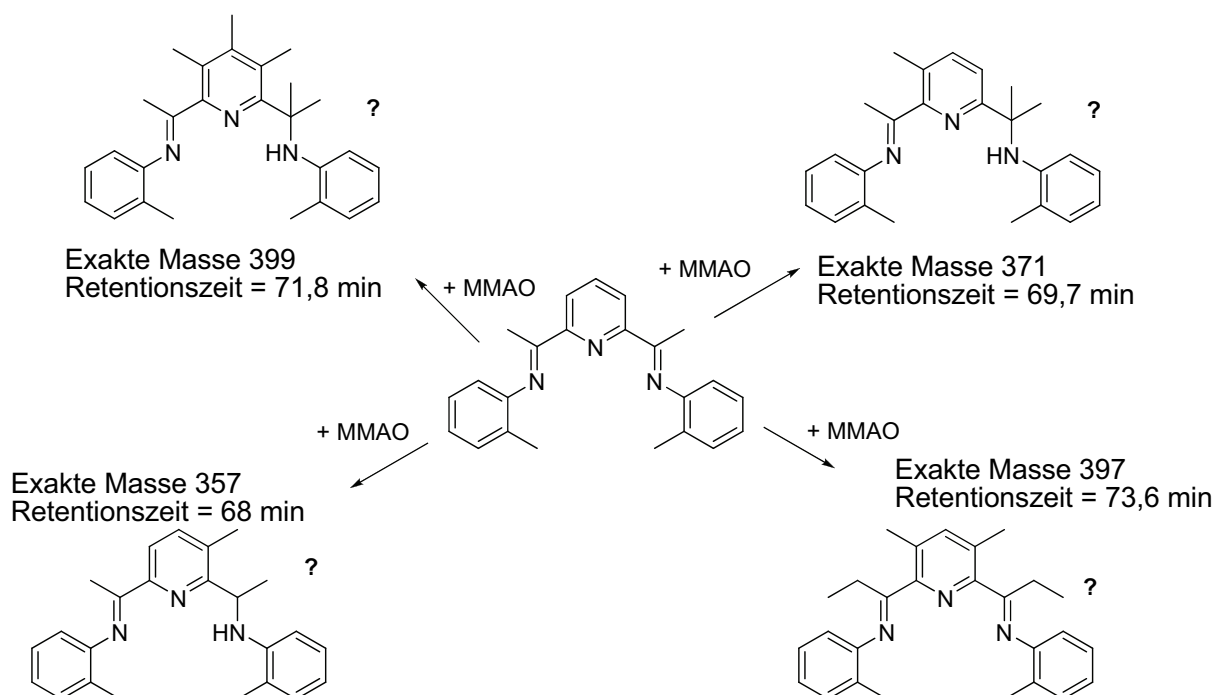


Abbildung 33. Mögliche Reaktionsprodukte.

Als mögliche Reaktionswege zu den weiteren Substanzen werden unter anderem diverse Methylierungen als auch Hydrierungen des Liganden in Betracht gezogen. Eine Auswahl möglicher Produkte ist in der Abbildung 33 dargestellt. Es entstehen 4 verschiedene Verbindungen, die in unterschiedlich starker Intensität auftreten. Die

3. Dimerisierung von Olefinen

Verbindung mit der exakten Masse von 357 könnte durch einfache Methylierung und Hydrierung entstehen. Die dargestellten Verbindungen spiegeln nur eine von verschiedenen Möglichkeiten wider die gebildet werden können. Das Produkt, welches mit einer Retentionszeit von 69.7 min erscheint, könnte durch zweifache Methylierung und einfache Hydrierung entstehen. Die Substanz mit der exakten Masse von 397 könnte durch vierfache Methylierung entstehen ohne den Einfluss einer Hydrierung und jene mit der exakten Masse von 399 durch vierfache Methylierung und einfache Hydrierung. Methylierungen und Hydrierungen sind an der Diimin-Struktur sowie am Pyridin-Ring am wahrscheinlichsten.

Veränderungen der Reaktionsbedingungen stellen eine Möglichkeit dar, gezielt die Reaktivität und Produktverteilung zu variieren. Im Folgenden wird der Einfluss von Temperatur, Lösungsmittel sowie die Art des Cokatalysators und die Menge des verwendeten MMAO untersucht. Die Durchführung gelang unter Zusatz von 25 ml an Toluol. Die Zugabe war notwendig, da während der Reaktion Proben entnommen und der GC-Analyse zugeführt wurden. Um die Reaktionsmischung nicht unnötig an Ausgangsstoff und Katalysator zu verarmen und somit die Aufnahme von Kurvenverläufen zu stören, wurde mit Lösungsmittel gearbeitet. Daher treten bei diesen Versuchen nicht nur Temperatureffekte sondern auch Lösungsmittelleffekte auf, die im Anschluss noch eingehend Beachtung finden.

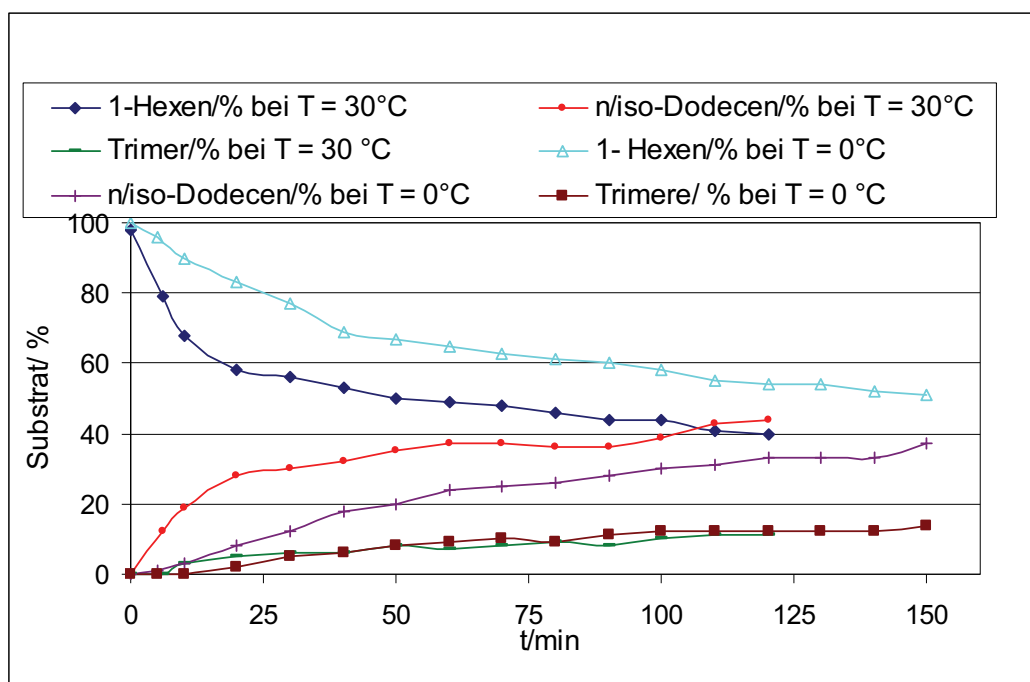


Abbildung 34. Umsatz-/Ausbeuteverläufe.

3. Dimerisierung von Olefinen

Der Kurvenverläufe in Abbildung 34 stellen ein Experiment bei 30 °C mit einer Laufzeit von 2 h sowie einen Versuch bei 0 °C mit einer Laufzeit von 2h 30 min dar. Zusätzlich dazu zeigen die Tabelle 30 und Tabelle 31 ausgewählte Beispiele der GC-Analyse mit berechneten Katalysatorumsatzzahlen. Die Werte für $t = 0$ min entsprechen der Situation vor der Zugabe des Cokatalysators. Da es noch zu keiner Umsetzung gekommen sein kann, stellen die 2 % den Messfehler des Gaschromatographen dar. Aus der Tabelle 30 sowie aus den entsprechenden Umsatz-/Ausbeuteverlauf dargestellt in Abbildung 30 ist deutlich die hohe Anfangsgeschwindigkeit der durch MMAO gestarteten Reaktion zu erkennen.

Tabelle 30. Ausgewählte Beispiele der GC-Analyse.

Nr.	t /min	Umsatz /%	2-Hexen /%	n-Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	TOF /h ⁻¹
1	0	2	0	0	0	---	0	0
2	6	21	0	1	12	66/34	0	32927
3	30	44	2	1	30	61/39	6	13798
4	60	51	3	2	37	59/41	7	7997
5	120	60	3	1	44	58/42	11	4704

Reaktionsbedingungen: Al/Fe = 200/1, Olefin/Fe = 16000/1, T = 30°C, t = 2h, V_{Toluol} = 25 ml.

Diese hohe Aktivität lässt jedoch schon nach 30 min deutlich nach, was an den Katalysatorumsatzzahlen klar zu sehen ist. Es ist keine Induktionsperiode erkennbar, weder an den Umsätzen noch im Versuch, da die Farbe des aktiven Katalysators bereits nach ~ 2 min durch eine blau-violette Farbe erscheint. Mit Zunahme der Reaktionslaufzeit wird der Einfluss der Katalysatordeaktivierung deutlich erkennbar. Das n/iso-Verhältnis der Anfangsphase kann nicht aufrechterhalten werden. Dieser Effekt lässt darauf schließen, dass die aktive Spezies durch die Desaktivierung im zunehmenden Maße auch unselektiver wird. Als Nebenreaktionen verlaufen zu einem geringen Anteil die Isomerisierung des Ausgangsstoffes und zu einem weitaus größeren Betrag die Trimerisierung. Das gebildete n-Hexan entsteht durch die Reduktion mittels MMAO und verändert sich nicht mehr mit der Zeit. Das Schwanken des n/iso-Dodecen-Gehaltes nach 60 h entspricht dem Messfehler des Gaschromatographen. Der in der Abbildung 31 gezeigte Kurvenverlauf und die dazugehörige Tabelle 31 zeigen eine Reaktion bei 0 °C. Es ist leicht zu erkennen, dass bei einer Reaktion bei 0 °C die enorme Anfangsgeschwindigkeit ausbleibt. Dafür tritt eine gleichmäßige Aktivität innerhalb der ersten halben Stunde auf. Der

3. Dimerisierung von Olefinen

Umsatz ist geringer im Vergleich zu Reaktionen bei 30 °C, jedoch stellt sich die Temperaturerniedrigung als günstig für das n/iso-Verhältnis heraus. Auch hier zeigt sich, dass die Katalysatordeaktivierung nicht nur Einfluss auf den Umsatz hat, sondern auch auf die Produktverteilung der Dimere. Als Nebenprodukte treten n-Hexan und trimerisierte Produkte auf. Was darauf schließen lässt, dass mit Zunahme der Temperatur die Isomerisierung gefördert wird.

Tabelle 31. Ausgewählte Beispiele der GC-Analyse.

Nr.	t /min	Umsatz /%	2-Hexen /%	n-Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	TOF /h ⁻¹
1	5	4	0	0	1	100/0	0	7526
2	30	23	0	0	12	85/15	5	7213
3	60	35	0	1	24	81/19	9	5488
4	120	46	0	1	33	81/19	12	3606
5	150	49	0	1	37	79/21	14	3073

Reaktionsbedingungen: Al/Fe = 200/1, Olefin/Fe = 16000/1, T = 0 °C, t = 2h 30 min, V_{Toluol} = 25 ml.

Es ist auffällig, dass bei 0 °C mehr Trimere entstehen als bei 30 °C (Vgl. Werte für t = 120 min), obwohl die Menge der produzierten Dimere geringer ist. Zu erklären wäre es mit der molekularen Beweglichkeit der Moleküle bei 0 °C und der Möglichkeit, dass bei dieser Temperatur die Moleküle am aktiven Zentrum eher verbleiben als bei einer höheren Temperatur.

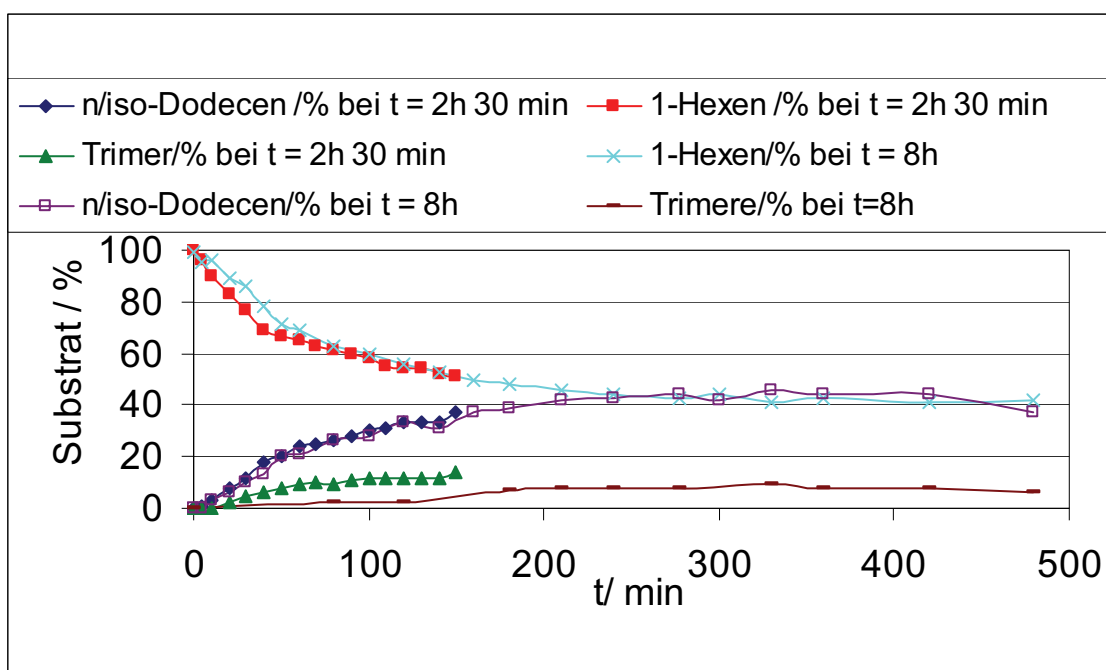


Abbildung 35. Umsatz/Ausbeuteverläufe bei T = 0 °C.

3. Dimerisierung von Olefinen

Abbildung 35 zeigt eindeutig, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 0 °C nach 2½ h noch nicht beendet ist, aus diesem Grund wurde der Versuch mit längerer Laufzeit wiederholt. Die Reaktion bei 0 °C wurde auf 8 h Laufzeit ausgedehnt und es stellte sich heraus, dass nach ungefähr 300 min keine Umsetzung mehr erfolgt. In Abbildung 35 ist der Kurvenverlauf dargestellt, Tabelle 32 führt an ausgewählten Beispielen die Produktverteilung auf. Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Durchführung wurden die Versuche, die bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt wurden, zusammen dargestellt. Aus den Kurvenverläufen von 1-Hexen und n/iso-Dodecen ist eine deutliche Übereinstimmung zu erkennen.

Tabelle 32. Ausgewählte Beispiele der GC-Analyse.

Nr.	t /min	Umsatz /%	2-Hexen /%	n-Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	TOF /h ¹
1	60	31	0	0	21	83/17	<1	4861
2	120	44	0	1	33	85/15	2	3450
3	180	52	0	1	39	81/19	7	2718
4	240	56	0	2	43	81/19	8	2195
5	360	57	0	2	44	81/19	8	1787
6	420	59	0	2	44	81/19	8	1541

Reaktionsbedingungen: Al/Fe = 200/1, Olefin/Fe = 16000/1, T = 0°C, t = 8h, V_{Toluol} = 25 ml.

Die Proben werden sehr verdünnt mittels Gaschromatografie analysiert. Die Substanzen, die in geringerem Maße und in größerer Vielfalt entstehen, wie zum Beispiel die Trimere werden in verdünnten Proben nicht detektiert und bestimmt. Das spiegelt sich im Kurvenverlauf der Trimere wider. Die Proben waren zu gering konzentriert an den entsprechenden Verbindungen, daher stimmen die Ausbeuten an Trimeren der beiden Versuche bei 0 °C und unterschiedlicher Reaktionslaufzeit nicht überein. Das Schwanken des n/iso-Dodecen-Gehaltes entstammt dem Messfehler des Gaschromatographen.

Als Lösungsmittel wurden Toluol, Cyclohexan und Tetrahydrofuran unter Reaktionsbedingungen getestet. Weitere Lösungsmittel, wie zum Beispiel Alkohole schieden aus, da es zur Reaktion mit dem Cokatalysator kommt. In Tabelle 33 sind die durchgeführten Versuche mit reinem Toluol zusammengefasst. Im Vergleich zu den Versuchen ohne Lösungsmittel ist am auffälligsten, dass der Katalysator viel länger aktiv ist. Während die aktive Spezies in reinem 1-Hexen nach ungefähr 30 min

3. Dimerisierung von Olefinen

deaktiviert ist, zeigt der gleiche Katalysator in Toluol nach 2 h immer noch Aktivität bei ansonsten gleichen Bedingungen.

Tabelle 33. Zusatz von trockenem Toluol.

Nr.	Volumen /ml	Umsatz /%	2-Hexen /%	n-Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	TOF /h ⁻¹
1*	50	43	3	1	38	58/42	1	102
2	25	51	2	3	37	59/41	7	100
3	10	77	3	1	46	61/38	14	86

Reaktionsbedingungen: Al/Fe = 200/1, 1-Hexen/Fe = 16000/1, T = 30°C, t = 1 h ; * t = 3 h.

Weiterhin ist zu erkennen, dass der Umsatz bei Zusatz von Lösungsmittel geringer ausfällt, jedoch auch geringere Mengen an höheren Olefinen gebildet wird. Bei einem Volumen von 50 ml bis 25 ml Toluol konnten alle Produkte nachgewiesen werden. Senkt man das Volumen an Toluol weiter, so müssen im zunehmenden Maße auch andere Produkte entstehen, die mittels GC-Analyse nicht nachgewiesen werden konnten, wie zum Beispiel höhere Oligomere. Toluol nimmt in geringem Umfang auch Einfluss auf das n/iso-Verhältnis der entstehenden Dimere. Es ist daher anzunehmen, dass Lösungsmittelmoleküle direkt am katalytisch aktiven Zentrum des Katalysators zu finden sind. Mit Zunahme der Volumina an Toluol wird die aktive Spezies unselektiver was die Bildung von n- zu iso-Produkten betrifft. Unter Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel erfolgt nach Aktivierung durch MMAO sofort Braunfärbung der Lösung und Ausfall eines weißen Niederschlages. Es kann kein Produkt detektiert werden. Auch bei Zusatz von 5 ml Toluol zu einem 20 ml Volumen an Cyclohexan wird dieselbe Farbänderung beobachtet. Bei Verwendung von wasserfreiem Tetrahydrofuran konnte ebenfalls kein Umsatz detektiert werden. Der Einfluss der Konzentrationen des Cokatalysators wurde in mehreren Experimenten überprüft, die Ergebnisse sind in Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34. Modell-Fe-Komplex mit verschiedenen Al/Fe-Verhältnissen.

Nr.	Al/Fe	Umsatz /%	2-Hexen /%	n-Hexan /%	Dimer /%	n/iso	Trimer /%	Σ /%
1	20/1	96	2	1	55	72/28	10	72
2	40/1	93	2	1	54	73/27	16	80
3	200/1	93	3	2	57	68/32	12	81
4	400/1	89	2	1	56	67/33	14	84
5	800/1	80	2	2	49	62/38	12	85

Reaktionsbedingungen: 1-Hexen/Fe = 16000/1, T = 30°C, t = 1 h.

3. Dimerisierung von Olefinen

Es äußert sich vor allem im Umsatz als auch im n/iso-Verhältnis und der Produktverteilung. Ab einem Al/Fe-Verhältnis von größer als 200/1 beginnt der Umsatz zu sinken. Dieses Verhalten ist der schnelleren Deaktivierung der aktiven Spezies durch das MMAO zuzuschreiben. Bei geringem Verhältnis tritt eine Induktionsperiode von ungefähr 5 Minuten auf, in der die aktive Spezies erst gebildet wird, jedoch bleibt die Farbe des aktiven Komplexes auch länger erhalten. Bei Al/Fe-Verhältnissen von 20/1 bis 400/1 ist zu erkennen, dass der Prozentsatz der gebildeten Dimere annähernd äquivalent ist. Einer Veränderung unterliegt dagegen das n/iso-Verhältnis, das sich mit Zunahme der Konzentration des Aktivators zugunsten der verzweigten Verbindung verschiebt. Das lässt den Rückschluss zu, dass die Menge des Katalysators die Selektivität beeinflusst, indem der Cokatalysator möglicherweise eine andere Spezies bevorzugt bildet. Die Menge an produziertem Trimer bleibt in allen Fällen annähernd gleich. Dagegen scheint die Wiederfindungsrate ebenfalls durch die Konzentration beeinflussbar zu sein. Bei geringerer Konzentration des Aktivators können noch etwas weniger Produkte identifiziert werden, wobei mit höherem Volumen an zugesetztem MMAO die Wiederfindungsrate wieder ansteigt. Da bei Verhältnissen von Al/Fe = 1/20 die katalytisch aktive Spezies längere Zeit aktiv ist, wäre es möglich, dass auf diese Weise höhere Olefine zusätzlich entstehen. Die folgenden Untersuchungen wurden mit einem Al/Metall-Verhältnis von 200/1 durchgeführt, da das Volumen an Cokatalysator viel exakter abgemessen und zugegeben werden kann, als bei geringeren Volumina und keine Einbußen in den Umsätzen zu erkennen sind. In Zusammenarbeit mit Ralf Jackstell wurden verschiedene Cokatalysatoren an Komplex **22** getestet, jedoch wie aus Tabelle 35 zu sehen ist ohne Erfolg.

Tabelle 35. Cokatalysator-Screening.

Nr.	Aktivator	Cokatalysator/Fe	T/°C	t/h	Umsatz/%
1	HCOONa	500/1	30-62	1	0
2	HCOONH ₄	500/1	30	1	
3	C ₆ H ₅ SiH ₃	200/1	30	1	
4	BCl ₃	200/1	30-62	1	
5	THF/BH ₃	200/1	20	16	
6	THF/BH ₃	200/1	120	16	
7	AgBF ₄	200/1	30	1	
8	EtMgBr	200/1	30	1	

Reaktionsbedingungen: 1-Hexen/Fe = 16000/1.

3. Dimerisierung von Olefinen

Nur mit modifiziertem Methylalumoxan gelang die Aktivierung des Modellkomplexes. Methylalumoxane entstehen aus der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium mit einem Äquivalent Wasser. Dabei wird eine komplexe Mischung von Produkten gebildet, die unter anderem $\text{Al}(\text{-O-})_3$ - und $\text{Al}(\text{-O-})_4$ - sowie AlMe_2 -Gruppen und freie möglicherweise an verbrückenden Sauerstoffen gebundene $\text{Al}(\text{Me})_3$ -Verbindungen enthalten, die diese Spezies in Lösung halten. Es reagiert unter Methylierung und Hydrierung mit dem Präkatalysator und verbleibt als ein nicht-kordinierendes Anion. Die hier aufgezeigten Verbindungen reagieren unter Hydrierung oder Ethylierung. Die Modifizierung des Komplexes **22** durch die verwendeten Cokatalysatoren reicht nicht aus um eine aktive Spezies zu generieren. Eine Kombination aus Alkylierung und Hydrierung scheint zur Aktivierung von Nöten zu sein.

Verschieden Olefine wurden unter Verwendung von Komplex **22**/MMAO getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36. Dimerisierung von verschiedenen Olefinen.

Nr.	Edukt	Edukt/Fe	Dimer/%	n/iso	TON
1 ^a	1-Buten	5000/1	12	≈ 44/56	600
2 ^{a,b}	1-Buten	5000/1	46	≈ 54/46	2300
3 ^{a,b}	1-Buten	5000/1	19	≈ 80/20	950
4	1-Penten	10000/1	30	69/31	3000
5 ^a	Butadien	16000/1	0	---	---
6	Styrol	16000/1	0	---	---

Reaktionsbedingungen: $\text{Al/Fe} = 200/1$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$; ^a $V_{\text{Toluol}} = 25\text{ ml}$, ^b 1-Buten aufgereinigt.

Turnover Number = $\text{Ausbeute}^a / 100 * (n \text{ Edukt} / n [\text{Fe}])$.

1-Buten und 1-Penten konnten erfolgreich unter Verwendung von Komplex **22**/MMAO dimerisiert werden. Da es sich bei 1-Buten und Butadien um Gase handelt, ist der Zusatz eines Lösungsmittels unumgänglich. Die Aufreinigung von 1-Buten vor Reaktionsbeginn erfolgte durch das Einleiten über eine Kaliumhydroxidsäule. Eine deutliche Verbesserung der Produktivität konnte im Fall des Katalysators **22**/MMAO durch diese Vorbehandlung erreicht werden. Das n/iso-Verhältnis kann nur näherungsweise angegeben werden, da der Peak des Lösungsmittels im GC-Spektrum die Auswertung behindert. Da das Katalysator/Olefin-Verhältnis bei diesen Versuchen 5000/1 entspricht, ist die Aktivität der aktivsten Spezies immer noch deutlich geringer als im Fall von 1-Hexen als Ausgangsstoff. Diese geringe Reaktivität kann auf weitere Verunreinigungen im

3. Dimerisierung von Olefinen

Ausgangsstoff beruhen, die durch die Vorreinigung nicht entfernt wurden oder ein generelles Problem des Katalysators sein, der somit bevorzugt nur höhere Olefine dimerisiert. Der bereits diskutierte Temperatureinfluss tritt ebenso bei 1-Buten als Ausgangsstoff auf. Die Reaktion des Katalysators **22**/MMAO mit gereinigtem 2-Buten erfolgte ohne Umsatz. Als Grund wäre zum einen die größere thermodynamische Stabilität einer internen gegenüber einer externen Doppelbindung zu nennen, die somit eine höhere Aktivierungsenergie benötigen würde, zum anderen aber auch die sterische Hinderung durch zwei Alkylgruppen, die die Reaktion am aktiven Zentrum verhindert. Die Aktivität des Modellsystems gegenüber 1-Penten ist im Vergleich zur Aktivität gegenüber 1-Buten gestiegen. Als weiteres Nebenprodukt konnte 2-Penten nachgewiesen werden. Da auch Trimere entstanden, ist es wahrscheinlich, dass es zur Bildung von höheren Olefine kommen kann. Keine Aktivität des Komplex **22**/MMAO-Systems wurde gegenüber Butadien und Styrol gefunden. Diese Substrate weisen durch entsprechende Substituenten aktivere, olefinische Doppelbindungen auf und sollten dementsprechend besser reagieren können als die aliphatischen Olefine. Diese Annahmen konnten nicht bewiesen werden. Da die verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei und auch frei von sonstigen Verunreinigungen waren kann ein derartiger Einfluss ausgeschlossen werden.

3.2.2.2 *N,N*-bidentate Diiminokomplexe in der Katalyse

Erweitert wurden die Untersuchungen zur Dimerisierung von Olefinen durch Katalysatoren mit *N,N*-bidentater Struktur. Abbildung 36 zeigt die synthetisierten Metall-Ligand-Komplexe. Die Synthese erfolgte aus den entsprechenden Liganden nach Reaktion mit den jeweiligen Metallverbindungen in Methylenchlorid. Verbindung **51** wurde von Ralf Jackstell synthetisiert. Die allgemeine Arbeitsvorschrift ist in Kapitel A1.3.5 (Experimenteller Teil im Anhang) nachzulesen.

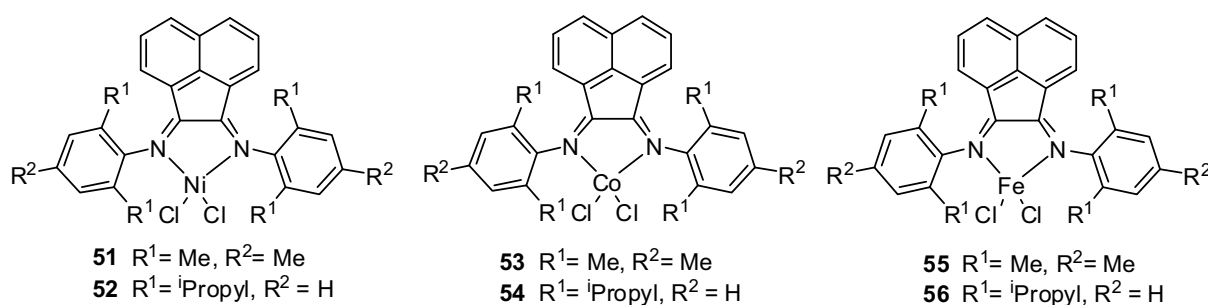


Abbildung 36. *N,N*-Diimin-Komplexe als Katalysatorvorstufen.

3. Dimerisierung von Olefinen

Tabelle 37. Parameter der Synthese und Eigenschaften.

Verbindung	Ausbeute/%	Farbe
51	80	Dunkelrot
52	60	Rot-braun
53	45	Dunkelbraun
54	57	Moos-grün
55	70	Dunkelbraun
56	41	Moos-grün

Bei den dargestellten Strukturen handelt es sich um stark gefärbte Verbindungen. Tabelle 37 fasst Parameter der Synthese und Eigenschaften der Metall-Komplexe zusammen. Von den Verbindungen **52** und **53** war es möglich Kristalle zu erhalten, die mittels Kristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 37 und 38 dargestellt. Die Molekülstrukturen im Kristall sind als Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

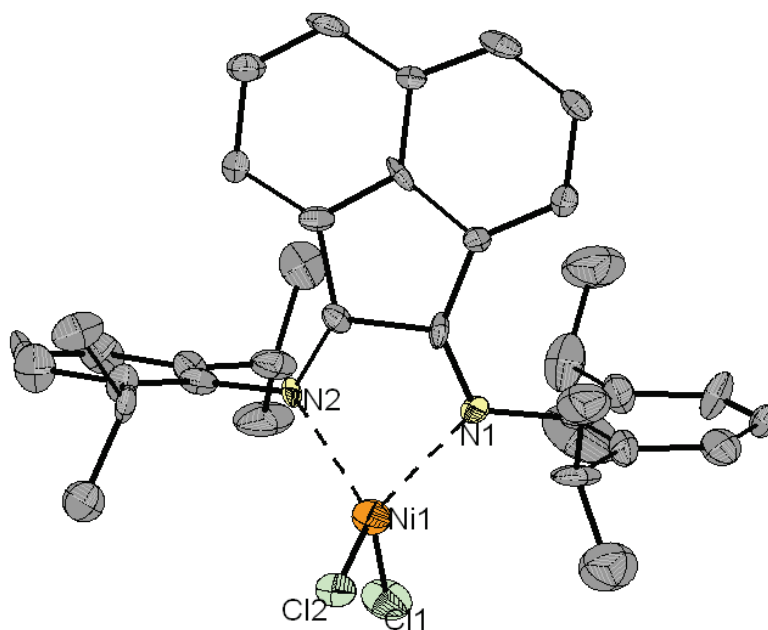


Abbildung 37. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **52**.

Aufgrund einer unzureichenden Kristallqualität sind für die Verbindungen **52** und **53** qualitativ hochwertige Strukturbestimmungen nicht möglich. Das Strukturprinzip konnte aber in beiden Fällen eindeutig belegt werden und beweist die 1:1-Umsetzung des Liganden mit dem Metallzentrum.

3. Dimerisierung von Olefinen

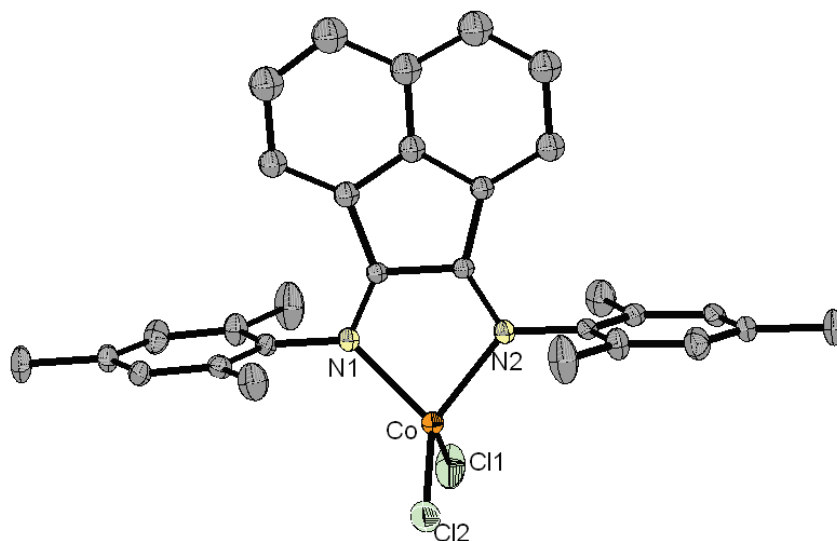


Abbildung 38. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **53**.

Während für Verbindung **52** das Auftreten einer Zwillingsverbindung, die enantiomer gelagert ist, die Strukturauflösung erschwerte, trat für Verbindung **53** eine Fehlordnung im Bereich des Naphthalen-Ringes auf.

Die dargestellten *N,N*-Diimin-Komplexe wurden in der katalytischen Dimerisierung von 1-Hexen und *cis*- und *trans*-2-Penten getestet.

Tabelle 38. Katalytische Dimerisierung von 1-Hexen.

Nr.	Katalysator	T/ °C	1-Hexen/ %	Dimere	Beobachtung
1	51 /MMAO	30	76	Spuren	öliger Rückstand
2	52 /MMAO	30	75	Spuren	öliger Rückstand
3	53 /MMAO	30	93	Spuren	---
4	54 /MMAO	30	95	Spuren	---
5*	55 /Me ₃ Al	30	92	---	---
6	56 /MMAO	30	99	---	---
7	53 /MMAO	63	99	---	---
8	55 /MMAO	63	88	Spuren	Oligomere

Reaktionsbedingungen: Metall/1-Hexen= 1/16000, Metall/MMAO= 1/200, t = 1 h, V 1-Hexen= 10 mL, * Metall/Me₃Al= 1/200.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 38 und 39 dargestellt. Unter Standardbedingungen konnten in der Dimerisierung von 1-Hexen nur Spuren an Dimeren detektiert werden. Unter Verwendung von *N,N*-Diimin-Nickel Komplexen **51** und **52**, wird zusätzlich zu den Dimeren auch ein öliger Rückstand isoliert. Dieser setzt sich in Tabelle 38, Nr. 1 aus Oligomeren bestehend aus Hexameren und

3. Dimerisierung von Olefinen

Pentameren zusammen. Unter Verwendung des Systems **52**/MMAO werden Polymeren gebildet, deren Molare Massen nicht durch Massenspektrometrie bestimmbar sind. Durch eine Temperaturerhöhung auf 63 °C kann keine signifikante Erhöhung der Ausbeute an Dimeren erreicht werden.

Tabelle 39. Katalytische Dimerisierung von *cis*- und *trans*-2-Penten.

Nr.	Katalysator	2-Penten/%	Dimere	Beobachtung
1	51 /MMAO	74	---	öliger Rückstand
2	52 /MMAO	67	---	öliger Rückstand
3	53 /MMAO	96	---	---
4	54 /MMAO	99	---	---
5	55 /MMAO	95	---	---
6	56 /MMAO	96	---	---

Reaktionsbedingungen: 2-Penten/Metall= 1/8000, Metall/MMAO= 1/200, V 2-Penten = 2 mL, T = Raumtemperatur, t = 4 h.

Auch bei der katalytischen Dimerisierung von 2-Penten ist ein ähnlicher Trend zu beobachten. Nur die *N,N*-Diimin-Nickel Komplexe zeigen Reaktivität unter Bildung eines öligen Rückstands und bestätigen eine stärkere Tendenz zur Polymerisierung von Olefinen. Weder Eisen-, Kobalt- noch Nickel-Komplexe zeigen die Bildung von Dimeren in signifikanter Menge. An dieser Stelle wurden die Untersuchungen eingestellt.

3. Dimerisierung von Olefinen

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass Palladium-Carben-Komplexe aktive und selektive Katalysatoren in der Dimerisierung von Isopren bilden. Hohe Katalysatorproduktivitäten sind unter Verwendung von *in situ*-generierten Palladium-Carben Katalysatoren möglich. Es werden ausschließlich lineare Isoprendimere gebildet. In punkto Regioselektivität der entstehenden dimethyl-substituierten Octatriene besteht jedoch weiterhin Optimierungsmöglichkeiten. Das in der Natur vorkommende Schwanz-Kopf-verknüpften Produkt wird nur in Ausbeuten bis zu 38% gebildet. Auch die Aktivität der Katalysatoren könnte verbessert werden. Aus den Versuchen zur Telomerisierung von Aminen und Diolen wurde eindeutig der Einfluss des Anions, welches über das Imidazoliumsalz in die Reaktion eingetragen wird, auf die Aktivität des Katalysators nachgewiesen. Es ist daher anzunehmen, dass anspruchsvolle Imidazoliumliganden mit Chlorid oder Mesylat als Anion im Allgemeinen bessere Resultate liefern als die entsprechenden Verbindungen mit Bromid als Anion.

Die Dimerisierung von Olefinen sowohl endständig als auch inständig-linear und -verzweigt bleibt eine Herausforderung für späte Übergangsmetallkatalysatoren in der homogenen Katalyse. Katalysatoren, die ohne den Zusatz von Cokatalysatoren in Form von Alkylaluminium-Verbindungen Aktivität zeigen, sind klar zu bevorzugen.

Anhang

A1. Experimenteller Teil

A1. Experimenteller Teil

A1.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Aldrich, Fluka und Strem erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel (THF, Toluol, Diethylether) wurden von den Firmen Aldrich oder Fluka bezogen und zur weiteren Aufreinigung mehrere Stunden über Natrium getrocknet. Die flüssigen Ausgangsstoffe der Dimerisierungsreaktionen wurden über Natrium oder Calciumhydrid getrocknet. Imidazoliumsalze wurden entsprechend publizierter Methoden präpariert. Methanol und Isopropanol wurden über Magnesium getrocknet und destilliert bevor die Zugabe von definierten Mengen an Natrium erfolgte um eine 0.5 mol% NaOR/ROH-Lösung zu bilden. Alle flüssigen Diole, die Verwendung in der Telomerisierungsreaktion fanden, wurden zuerst destilliert und dann mit Natrium versetzt. Alle flüssigen Amine, die Verwendung in der Telomerisierungsreaktion fanden, wurden über Calciumhydrid abdestilliert. Für die Durchführung der Komplexbildung und Ligandensynthese ist die Qualität der handelsüblichen Chemikalien ausreichend und von einer weiteren Reinigung konnte abgesehen werden. Zur Extraktion und säulenchromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte wurden technische Lösungsmittel verwendet.

A1.2 Analytische Methoden

Folgende analytische Methoden dienten zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der durchgeführten Experimente.

Gaschromatographie

Zur qualitativen Analyse (GC-MS) von Reaktionsprodukten wurde ein Gaschromatograph HP 6890 mit massenselektivem Detektor HP 6890A (Firma Hewlett Packard) verwendet. Zur Trennung diente eine Kapillarsäule vom Typ HP 5. Die quantitativen Analysen flüssiger Reaktionsmischungen erfolgten mittels eines HP 6890 Gaschromatographen (Fa. Hewlett Packard) mit Flammenionisationsdetektor (FID). Die Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule des Typs HP 5 (5% Phenylmethylsiloxan, Länge 30 m, Innendurchmesser 250 µm, Filmdicke 0.25 µm), als Trägergas diente Argon. Die angegebenen Ausbeuten wurden mittels geeignetem internen Standard bestimmt.

A1. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem AMD 402/3-Spektrometer der Firma AMD Intectra GmbH aufgenommen. Als Ionisationsmethoden kamen Elektronenstoßionisation (EI, Ionisation mit 70 eV), FAB (*Fast Atom Bombardment*, Ionisation mit einer Matrix aus *p*-Nitrobenzylalkohol und Beschuss mit Cäsium-Ionen), Maldi (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization) und ESI (Ionisation aus einer Acetonitril, Wasser und Ameisensäure enthaltenden Lösung) zum Einsatz. Angegeben sind jeweils die Signale der wichtigsten Fragmente und ihre relativen Intensitäten in Prozent.

Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein Bruker ARX 400 FT-Spektrometer und ein Bruker Spectrometer AVANCE 500. Die Meßfrequenzen betrugen für ^1H -Kerne 300.13 MHz, 400.13 MHz und 500.13 MHz, für ^{13}C -Kerne 75.5 MHz, 100.63 MHz und 125.8 MHz. Die NMR-Spektren wurden in hochreinen, perdeutierten Lösungsmitteln (Firma Deutero GmbH) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind routinemäßig protonenbreitbandentkoppelt. Die NMR-Signale wurden bestätigt durch DEPT und zweidimensionale Spektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY; NOESY; $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC; and $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und auf das Signal des Lösungsmittels als internem Standard bezogen. In Klammern sind die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstanten in Hertz ohne Angabe des Vorzeichens und des Integrals angegeben. Die Nummerierung der dargestellten Strukturen dient der Signalzuordnung.

Kristallstrukturanalyse

Einkristalle wurden mit einem STOE-IPDS Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo-K α Strahlung vermessen. Die Strukturaufklärung erfolgte mit direkten Methoden (*SHELXS-97, Program of Crystal Structure Solution, 1997*, G. M. Sheldrick, Universität von Göttingen, Deutschland) und die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 (*SHELXL-97, Program of Crystal Structure Refinement, 1997*, G. M. Sheldrick, Universität von Göttingen, Deutschland) durchgeführt. Für die Strukturdarstellung wurde das Programm DIAMOND (Crystal Impact) genutzt.

A1. Experimenteller Teil

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen fanden an dem Gerätetyp CHNS-932 der Firma Leco statt. Die Bestimmung der Metallgehalte erfolgte durch Atomabsorptionsspektroskopie an einem von Perkin Elmer produzierten Spektrometer des Typs A Analyst 300.

A1.3 Arbeitsvorschriften

A1.3.1 Katalytische Dimerisierung von Isopren

3.5 mg (1.11×10^{-5} mol) an Palladiumbisacetylacetonat und 45.9 mg (1.11×10^{-4} mol) an **5** wird in ein getrocknetes und sekuriertes Schlenkgefäß unter Argon gegeben. Anschließend werden 15 mL einer 0.5 mol% Natriumisopropanolat Lösung in Isopropanol und 10 mL Isopren (1×10^{-1} mol) dem Gefäß zugefügt. Die Reaktionsmischung wird in ein 100 mL rostfreien Stahlautoklaven der Firma Parr überführt. Ein definierter Druck wird eingestellt durch Zugabe von Stickstoff in den Autoklaven. Anschließend wird das System auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach 24 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 5 mL Isooctan, als internen Standard, zugefügt. Im Allgemeinen werden die Ausbeuten an Dimeren durch Gaschromatographie unter Verwendung eines HP 6869A Gaschromatographen bestimmt. Die Hauptprodukte wurden aus der Reaktionslösung *via* Destillation isoliert und charakterisiert.

A1.3.2 Katalytische Dimerisierung von α -Olefinen

Ein Dreihalskoben, der einen magnetischen Rührer enthält, ist mit Rückflusskühler und Thermometer ausgestattet und ausgeheizt worden. Unter Argon erfolgt die Zugabe des Präkatalysators ($n = 5.1 \times 10^{-6}$ mol), eines definierten Volumens an Ausgangsstoff und der jeweiligen Menge an MMAO oder anderem Cokatalysator. Die Reaktionszeit entspricht für gewöhnlich 1 h bei einer Temperatur von 30 °C. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen und anschließend 5 mL Isooctan als internen Standard zugegeben. Die Produktverteilung wurde durch GC-Analyse und teilweise auch durch MS-Analyse aufgeklärt. Das n/iso-Verhältnis der Dimere konnte durch Hydrierung einer Produktmischung und anschließende GC-Analyse mit den Ergebnissen ohne Hydrierung abgeglichen werden. Bei abweichenden Einstellungen des Cokatalysator/Präkatalysator-Verhältnisses sowie bei Zusatz von Lösungsmittel erfolgt eine Angabe im Text.

A1. Experimenteller Teil

A1.3.3 Katalytische Telomerisierung von Butadien

1 mL einer Stammlösung, welche 1.24 mg an Palladiumbisacetylacetonat (5.1×10^{-7} mol) in 8 mL MeOH enthält, und 9 mL einer Stammlösung, die sich aus 1.63 mg von Ligand **5** (2.0×10^{-6} mol) in 18 mL MeOH zusammensetzt, wird in ein getrocknetes und sekuriertes Schlenkgefäß unter Argon gegeben. Anschließend werden 5.6 mL Piperidin (5.7×10^{-2} mol) zugegeben. Die Lösung wird unter Argon in ein sekurierten, rostfreien 100 mL Stahlautoklaven der Firma Parr überführt. Der Autoklav wird mit Trockeneis gekühlt und 5.5 g an 1,3-Butadien (1.01×10^{-1} mol) wird aus einem separaten 75 mL Druckzylinder, dessen Masse kontrolliert wurde, überführt. Die definierte Menge an 1,3-Butadien kondensiert im Autoklaven und 30 bar Stickstoff werden aufgespresst. Anschließend wird das Gefäß aufgeheizt und auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach 20 h kann der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und 5 mL Isooctan, als internen Standard, zugefügt werden. Im Allgemeinen werden die Ausbeuten an Telomere durch Gaschromatografie unter Verwendung eines HP 6869A Gaschromatografen bestimmt. Die Hauptprodukte wurden aus der Reaktionslösung *via* Destillation isoliert und charakterisiert.

A1.3.4 Katalytische Hydroaminierung von Aminen

6.8 mg (1.11×10^{-5} mol) an Palladiumallylchlorid-Dimer und 76.8 mg (1.11×10^{-4} mol) an cataCXium® PCy wird in ein getrocknetes und sekuriertes Schlenkgefäß unter Argon gegeben. Anschließend werden 5 mL Isooctan und 18 mL Piperidin (1×10^{-1} mol) dem Gefäß zugefügt. Die Reaktionsmischung wird in ein 100 mL rostfreien Stahlautoklaven der Firma Parr überführt. Ein definierter Druck wird eingestellt durch Zugabe von Stickstoff in den Autoklaven. Anschließend wird das System auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach 16 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 5 mL Isooctan, als internen Standard, zugefügt. Im Allgemeinen werden die Ausbeuten an Butenylamin und Octadienylamin durch Gaschromatografie unter Verwendung eines HP 6869A Gaschromatografen bestimmt. Die Hauptprodukte wurden aus der Reaktionslösung *via* Destillation isoliert und charakterisiert.

A1. Experimenteller Teil

A1.3.5 Synthese von Metallkomplexen

1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-imidazol-2-ylidenepalladiumtetramethyldivinylidisiloxan

0.2 g (5.1×10^{-4} mol) 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-imidazoliumbromid und Kalium-*tert.*-butylat (im 20% Überschuss) werden in ein getrocknetes und sekuriertes Schlenkgefäß gegeben. Wasserfreies Tetrahydrofuran wird dazugegeben und die Lösung 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch wasserfreien Diethylether ersetzt. Die Suspension wird über Kieselgur gefiltert und die entsprechende Menge an Palladiumdivinyltetramethyldisiloxan (8-12% an Palladium, erhältlich bei UMICORE) dazu gegeben. Die Lösung wird eingeeengt und n-Pentan zugefügt. Über eine Kanüle wird die Lösung vom Rückstand befreit. Die Lösung wird weiter eingeeengt und farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 75 % erhalten.

N,N-Diimin-Metall-Komplexe

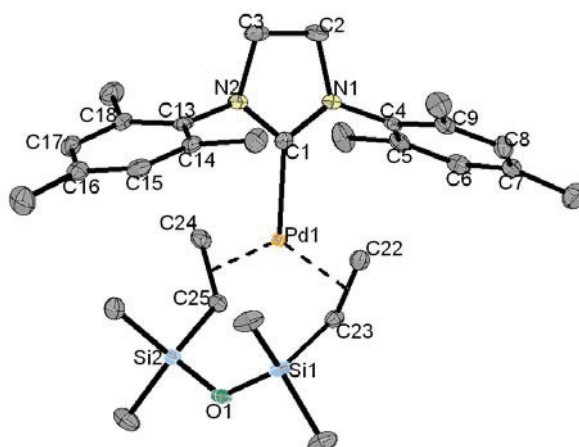
In ausgeheizten Schlenkgefäßen, die mit magnetischen Rührern ausgestattet sind, werden getrennt, zum einen die jeweilige, trockene Metall(II)-verbindung und zum anderen im leichten Überschuss Ligand gegeben, das Verhältnis der Stoffmengen entspricht dabei 0.98 zu 1. Die jeweiligen Substanzen werden mit getrocknetem Dichlormethan versetzt. Als Eisenprecursor wurde Eisen(II)chlorid eingesetzt, Kobalt(II)chlorid als Kobaltverbindung und als Nickelspezies wurde Nickel(ethyl-1,2-dimethylether)chlorid verwendet. Die Vereinigung der Lösungen erfolgt über eine Kanüle, wobei die Liganden-Lösung zur Metall(II)salz-Lösung gegeben wird. Um die Komplexbildung zu fördern wird die Lösung mindestens 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung der N,N-Diimin-Metall-Komplexe zeigt sich durch sofortige Veränderung der Farbigkeit und im Allgemeinen auch durch sofortige Bildung eines Niederschlages, der über eine Schlenkfritte von der Lösung zu trennen und mit trockenem Dichlormethan anschließend zu waschen ist. Bei guter Löslichkeit des Komplexes in THF wird sukzessiv trockenes Cyclohexan zugegeben und die sich bildenden Kristalle auf gleiche Weise von der Lösung getrennt. Der Komplex wird durch Anlegen von Vakuum von verbleibendem Lösungsmittel befreit.

A1.4 Verbindungen

A1.4.1 Metallkomplexe

Kristallstrukturanalyse von 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden-palladium(0) η^2 , η^2 -1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan 2:

Raumgruppe *Pbca*, orthorhombisch, $a = 17.437(4)$, $b = 16.308(3)$, $c = 21.422(4)$ Å, $V = 6092(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.307$ g · cm³, 20220 gemessene Reflexe, 5664 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3832 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.033$, wR_2 (alle Daten) = 0.064, 340 Parameter.



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [deg]: Pd1-C1 2.091(3), Pd1-CE1^[a] 2.053, Pd1-CE2^[b] 2.053, C2-C3 1.503(5), C22-C23 1.393(4), C24-C25 1.399(5), C1-N1 1.342(4), C1-N2 1.353(4), N1-C1-N2 106.8(2), N1-C1-Pd1 127.0(2), N2-C1-Pd1 126.0(2), CE1-Pd1-CE2 130.9, C1-Pd1-CE1 114.8, C1-Pd1-CE2 114.2, Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Koordinationsebene Pd1,C1,CE1,CE2: 66.6(2); Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Aryl-Ebene (C4 - C9): 80.2(2); Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Aryl-Ebene (C13 - C18): 79.3(2). ^[a] CE1 – Mittelpunkt der Bindung C22-C23, ^[b] CE2 – Mittelpunkt der Bindung C24-C25.

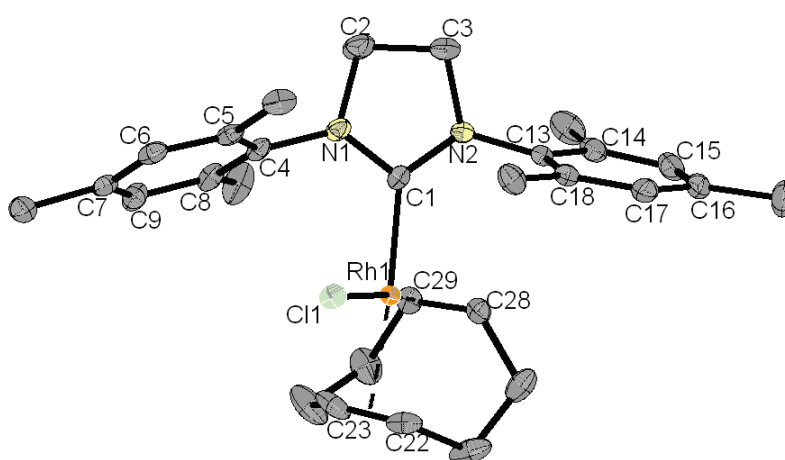
¹H NMR (THF-d₈, 400.13 MHz): δ = 6.83 (s, 4H), 3.97 (s, 4H), 2.66 (dd, J = 12.4 Hz, J = 1.3 Hz, 2H), 2.40 (dd, J = 15.4 Hz, J = 1.3 Hz, 2H), 2.33 (s, 12H), 2.20 (s, 6H), 2.02 (dd, J = 15.3 Hz, J = 12.4 Hz, 2H), -0.0 (s, 6H), -0.77 (s, 6H). ¹³C NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 227.7, 138.7, 137.8, 136.8, 129.7, 58.8, 57.5, 51.8, 20.9, 18.3, 1.5,

A1. Experimenteller Teil

1.6. MS (EI, 70 eV) (%): 598 (3) $[M]^+$, 412 (12), 304 (70), 289 (8), 171 (100), 159 (28), 143 (71), 117 (96), 103 (19), 85 (12), 78 (17), 73 (37), 65 (16), 59 (37), 43 (49).

HRMS: berechnet 598.20215 ($C_{29}H_{44}ON_2PdSi_2$); erhalten 598.203182.

Kristallstrukturanalyse von **1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden-rhodiumchlorid(cyclooctadien)** : Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 15.472(3)$, $b = 11.862(2)$, $c = 15.102(3)$ Å, $\beta = 107.28(3)$, $V = 2646.6(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.388$ g·cm⁻³, 9463 gemessene Reflexe, 4860 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3765 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.033$, wR^2 (alle Daten) = 0.083, 314 Parameter.



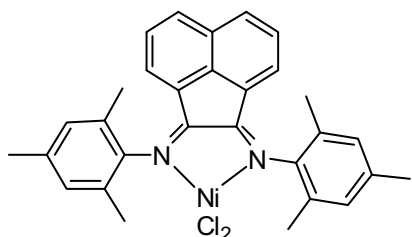
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [deg]: Rh1-C1 2.051(3), Rh1-CE1^[a] 2.096, Rh1-CE2^[b] 2.002, Rh1-Cl1 2.3655(9), C2-C3 1.508(5), C22-C23 1.370(6), C28-C29 1.394(5), C1-N1 1.342(4), C1-N2 1.361(4), N1-C1-N2 107.0(2), N1-C1-Rh1 123.6(2), N2-C1-Rh1 129.0(2), CE1-Rh1-CE2 86.13(1), Cl1-Rh1-CE1 88.64(2), C1-Rh1-CE2 93.95(8), Cl1-Rh1-C1 91.73(9),

Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Koordinationsebene Cl1, Rh1, C1, CE1, CE2: 60.7; Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Aryl-Ebene (C4 - C9): 76.2; Winkel zwischen der Ebene durch C1, N1, C2, C3, N2 und der Aryl-Ebene (C13 - C18): 75.0. ^[a] CE1 – Mittelpunkt der Bindung C22-C23, ^[b] CE2 – Mittelpunkt der Bindung C28-C29.

¹H NMR ($CDCl_3$, 300.13MHz): δ = 7.07 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 5.53 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 2.41 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 1.91-1.80 (m, 4H), 1.60-1.52 (m, 4H). ¹³C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 183.2, 138.7 (2), 137.6 (2), 136.3 (2), 134.3 (2), 129.7 (2), 128.1 (2), 123.6 (2), 96.1 (2), 67.8 (2), 32.7 (2), 28.4 (2), 21.1 (2), 19.8 (2), 18.1 (2).

A1. Experimenteller Teil

***N,N*-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-nickel(II)chlorid (51)**



M = 546.16 g/mol

Farbe: dunkelrot

Ausbeute: 80 %

MS (EI, 70 eV): 511 $[M-Cl]^+$ (0.23), 415 $[Ligand]^+$ (2.64), 401 (100), 282 (24.11), 208 (3.69). HRMS: berechnet 509.12890 ($C_{30}H_{28}N_2ClNi$); erhalten 509.127919. EA: berechnet C 65.97, H 5.17, N 5.13, Ni 10.75, Cl 12.98 ($C_{30}H_{28}Cl_2N_2Ni$); erhalten C 65.94, H 4.73, N 5.09, Ni 10.54, Cl 12.66.

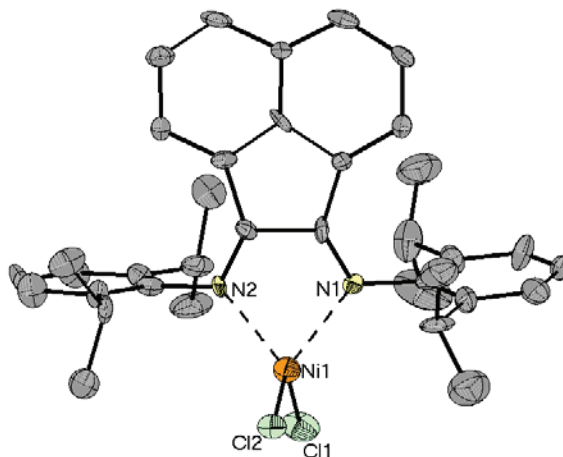
Kristallstrukturanalyse von *N,N*-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-nickel(II)chlorid (52):

Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 27.378(6)$, $b = 12.014(2)$, $c = 22.623(5)$ Å, $\beta = 113.76(3)$, $V = 6810(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.229$ g · cm³, 24107 gemessene Reflexe und 7173 symmetrieunabhängige Reflexe, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.069, wR^2 (alle Daten) = 0.156, 739 Parameter.

M = 630.32 g/mol

Farbe: rot-braun

Ausbeute: 60 %



MS (EI, 70eV): 595 $[M-Cl]^+$ (0.13), 500 $[Ligand]^+$ (1.75), 485 (1.52), 457 (100), 324 (5.58). HRMS: berechnet 593.22280 ($C_{36}H_{40}N_2ClNi$); erhalten 593.221643.

Kristallstrukturanalyse von *N,N*-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-kobalt(II)chlorid (53):

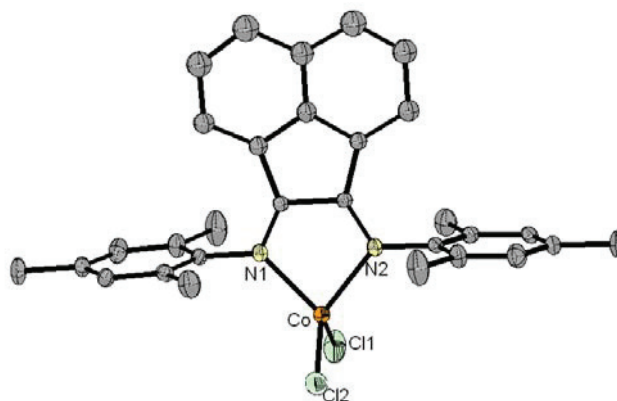
Raumgruppe $Pcca$, orthorhombisch, $a = 16.731(3)$, $b = 11.327(2)$, $c = 17.224(3)$ Å, $V = 3264(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.172$ g · cm³, 39583 gemessene Reflexe, 2882 Symmetrie-unabhängige Reflexe, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.081, wR^2 (alle Daten) = 0.247, 163 Parameter.

A1. Experimenteller Teil

M = 546.4 g/mol

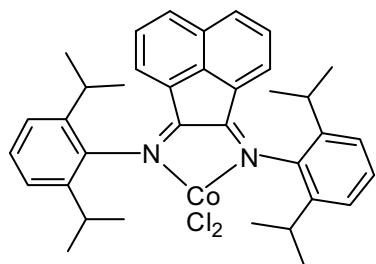
Farbe: dunkelbraun

Ausbeute: 45 %



MS (EI): 509 $[M-Cl]^+$ (1.54), 416 $[Ligand]^+$ (3.53), 401 (100), 282 (41.82). HRMS: berechnet 509.11893 ($C_{30}H_{27}N_2ClCo$); erhalten 509.119235.

***N,N*-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-kobalt(II)chlorid (54)**



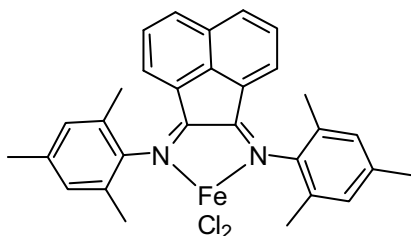
M = 630.56 g/mol

Farbe: moos-grün

Ausbeute: 57 %

MS (EI): 594 $[M-Cl]^+$ (0.11), 558 $[M-2Cl]^+$ (0.27), 500 $[Ligand]^+$ (2.06), 457 (100), 324 (5.78). HRMS: berechnet 593.21283 ($C_{36}H_{39}Cl_1N_2Co$); erhalten 593.212755. EA: berechnet C 68.57, H 6.39, N 4.44, Co 9.35, Cl 11.25; erhalten C 68.13, H 6.31, N 4.38, Co 9.37, Cl 10.56.

***N,N*-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-eisen(II)chlorid (55)**



M = 543.31 g/mol

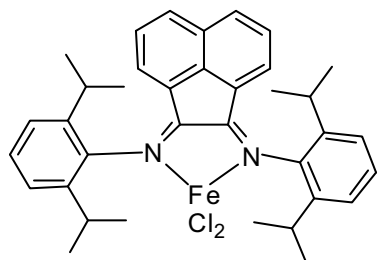
Farbe: dunkelbraun

Ausbeute: 70 %

MS (EI): 542 $[M]^+$ (5.66), 415 $[Ligand]^+$ (6.30), 401 (100); 282 (60.06), 208 (10.79). HRMS: berechnet 542.09735 ($C_{30}H_{28}Cl_2N_2Fe$); erhalten 542.097214. EA: berechnet C 66.32, H 5.19, N 5.16, Fe 10.28, Cl 13.05 erhalten C 66.49, H 5.19, N 5.16, Fe 10.30, Cl 13.09.

A1. Experimenteller Teil

N,N-(Acenaphthalen-1,2-diyliden)bis(2,4,6-trimethylanilin)-eisen(II)chlorid (56)



M = 627.47 g/mol

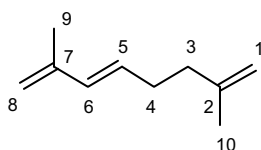
Farbe: moos-grün (Kristalle schwarz)

Ausbeute: 41 %

MS (EI): 626 $[M]^+$ (2.88), 591 $[M-Cl]^+$ (0.97), 500 $[Ligand]^+$ (6.31), 457 (100), 324 (16.04). HRMS: berechnet 626.19125 ($C_{36}H_{40}Cl_2N_2Fe$); erhalten 626.190990. EA berechnet C 68.91, H 6.43, N 4.46, Fe 8.90, Cl 11.30; erhalten C 68.67, H 6.53, N 4.56, Fe 9.03, Cl 11.15.

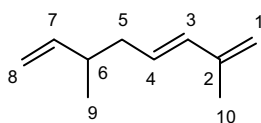
A1.4.2 Isoprendimere

2,7-Dimethylocta-1,3,7-trien (A')



1H NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ = 6.16 (br d, 1H, $^3J_{5,6}$ = 15.5 Hz, H-6), 5.66 (dt, 1H, $^3J_{5,6}$ = 15.5 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, H-5), 4.87 (s, 2H, H-8), 4.71 (dm, 2H, H-1), 2.25 (m, 2H, H-3), 2.11 (dt, 2H, $^3J_{3,4}$ = 8.2 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, H-4), 1.83 (s, 3H, Me₍₉₎), 1.73 (s, 3H, Me₍₁₀₎). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): δ = 145.3 (C-2), 142.1 (C-7), 133.0 (C-6), 130.2 (C-5), 114.3 (C-8), 110.1 (C-1), 37.6 (C-3), 31.0 (C-4), 22.5 (Me₍₁₀₎), 18.7 (Me₍₉₎). MS (EI, 70 eV): 136 $[M]$ (3), 121 (36), 107 (23), 93 (19), 81 (100), 79 (77), 53 (32), 41 (25).

2,6-Dimethylocta-1,3,7-trien (B')



1H NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ = 6.14 (br d, 1H, $^3J_{3,4}$ = 15.5 Hz, H-3), 5.76 (ddd, 1H, $^3J_{7,8(trans)}$ = 17.3 Hz, $^3J_{7,8(cis)}$ = 10.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.0 Hz, H-7), 5.62 (dt, 1H, $^3J_{3,4}$ = 15.5 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.3 Hz, H-4), 5.00-4.92 (m, 2H, H-8), 4.86 (s, 2H, H-1), 2.27-2.05 (m,

A1. Experimenteller Teil

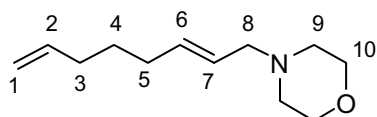
3H, H-5,6), 1.83 (s, 3H, Me₍₁₀₎), 1.00 (s, 3H, Me₍₉₎). ¹³C NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ = 144.1 (C-7), 142.1 (C-2), 134.2 (C-3), 128.9 (C-4), 114.4 (C-1), 112.6 (C-8), 39.9 (C-5), 37.8 (C-6), 19.5 (Me₍₉₎), 18.7 (Me₍₁₀₎). MS (EI): 136 [M] (2), 121 (21), 107 (16), 81 (100), 55 (25), 41 (18).

Elementaranalyse einer dimeren Produktzusammensetzung

EA: berechnet (C₁₀H₁₆) C 88.16, H 11.84; erhalten C 88.20, H 11.70.

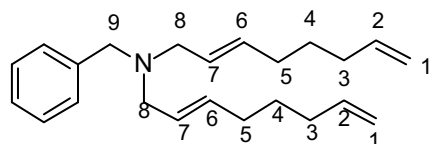
A1.4.3 Octadienylamine und -amide

N-(1-Octa-2,7-dienyl)morpholin



¹H NMR (CDCl₃, 500.13 MHz): δ = 5.77 (ddt, 1H, ³J_{1(trans),2} = 17.0 Hz, ³J_{1(cis),2} = 10.2 Hz, ³J_{2,3} = 6.6 Hz, H-2), 5.58 (dtt, 1H, J_{6,7} = 15.4 Hz, J_{5,6} = 6.5 Hz, J = 1.3 Hz, H-6), 5.45 (dtt, 1H, J_{6,7} = 15.4 Hz, J_{7,8} = 6.6 Hz, J = 1.3 Hz, H-7), 4.97 (ddt, 1H, ³J_{1(trans),2} = 17.0 Hz, J_{1,1} = 1.8 Hz, J_{1,3} = 1.6 Hz, H-1), 4.92 (ddt, 1H, ³J_{1(cis),2} = 10.2 Hz, J_{1,1} = 2.0 Hz, J_{1,3} = 1.1 Hz, H-1), 3.70 (bt, 4H, H-10), 2.92 (dq, 2H, J = 6.6 Hz, J = 0.8 Hz, H-8), 2.41 (bt, 4H, H-9), 2.03 (q, 4H, J = 7.0 Hz, H-3,5), 1.45 (quint, 2H, J = 7.5 Hz, H-4). ¹³C NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ = 138.6 (C-2), 134.7 (C-6), 126.0 (C-7), 114.5 (C-1), 66.9 (C-10), 61.3 (C-8), 53.5 (C-9), 33.2 (C-5), 31.7 (C-3), 28.3 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 194.2 [M]⁺ (13.4), 152.2 (23.74), 126.2 (23.27), 110.2 (37.34), 100.2 (51.62), 87.2 (100), 67.2 (60.80), 55.2 (45.35), 41.2 (37.22). HRMS: berechnet 194.15394 (C₁₂H₂₀ON); erhalten 194.153799. EA: berechnet C 73.80, H 10.84, N 7.17; erhalten C 73.50, H 10.93, N 7.42.

Bis(*N*-octa-2,7-dienyl)benzylamin

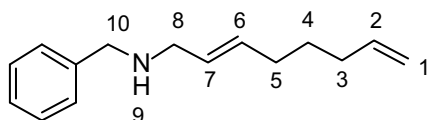


¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 7.32-7.16 (m, 5H, H-aryl), 5.78 (ddt, 2H, ³J_{1(trans),2} = 17.0 Hz, ³J_{1(cis),2} = 10.2 Hz, ³J_{2,3} = 6.7 Hz, H-2), 5.59-5.43 (m, 4H, H-1), 5.01-4.90 (m, 4H, H-6,7), 3.52 (s, 2H, H-9), 3.00 (d, 4H, J = 5.3 Hz, H-8), 2.08-1.98 (m, 8H, H-

A1. Experimenteller Teil

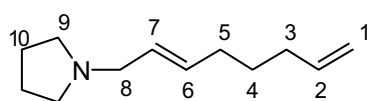
3,5), 1.45 (quint, 4H, $J = 7.3$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 139.6$ (C-aryl, quarter), 138.6 (2) (C-2), 133.6 (2), 128.9 (2), 128.0 (2), 127.4 (2), 126.6, 114.5 (2) (C-1), 57.3, 55.4 (2) (C-8), 33.2 (2), 31.8 (2), 28.5 (2) (C-4). MS (EI, 70 eV): $m/z = 322$ $[\text{M}]^+$ (7.8), 254 (10.54), 240 (15.71), 228 (13.48), 214 (15.87), 120 (22.22), 91 (100). HRMS: berechnet 322.25293 ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}$); erhalten 322.252356. EA: berechnet C 85.39, H 10.28, N 4.33; erhalten C 85.36, H 9.86, N 4.25.

***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)benzylamin**



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 7.30$ -7.16 (m, 5H, H-aryl), 5.76 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.61-5.46 (m, 2H, H-6,7), 5.01-4.89 (m, 2H, H-1), 3.73 (s, 2H, H-10), 3.17 (dt, 2H, $J = 4.9$ Hz, $J = 0.9$ Hz, H-8), 2.07-1.97 (m, 4H, H-3,5), 1.44 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.21 (s, 1H, H-9). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 140.3$ (C-aryl, quarter), 138.5 (C-2), 132.2, 128.4, 128.2, 128.0, 126.7, 114.4 (C-1), 53.1 (C-10), 51.0 (C-8), 33.1, 31.6, 28.3 (C-4). MS (EI, 70 eV): $m/z = 214.2$ $[\text{M}]^+$ (11.18), 172.1 (12.22), 146.38 (14.38), 132.1 (11.67), 120.1 (15.24), 91 (100). HRMS: berechnet 214.15903 ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}$); erhalten 214.15857. EA: berechnet C 83.67, H 9.83, N 6.50; erhalten C 83.64, H 9.80, N 6.48.

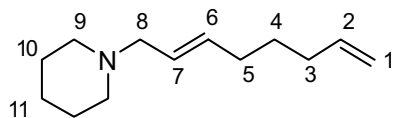
***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)pyrrolidin**



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 5.74$ (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.59-5.44 (m, 2H, H-6,7), 4.98-4.86 (m, 2H, H-1), 2.99-2.96 (m, 2H, H-8), 2.44-2.39 (m, 4H, H-9), 2.04-1.95 (m, 4H, H-3,5), 1.74-1.69 (m, 4H, H-10), 1.41 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 138.6$ (C-2), 132.6, 127.9, 114.3 (C-1), 58.2, 53.8 (2), 33.1, 31.6, 28.3, 23.3 (2). MS (EI, 70 eV): $m/z = 178.2$ $[\text{M}]^+$ (38.08), 136.2 (36.1), 110.2 (57.14), 84.2 (100), 70.2 (81.31), 55.2 (33.89), 41.2 (36.67). HRMS: berechnet 178.15903 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}$); erhalten 178.159409. EA: berechnet C 80.38, H 11.81, N 7.81; erhalten C 79.45, H 12.51, N 7.65.

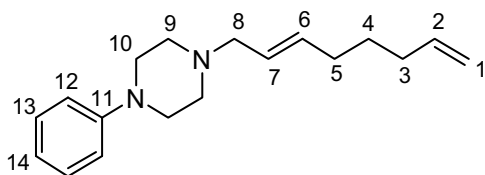
A1. Experimenteller Teil

***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)piperidin**



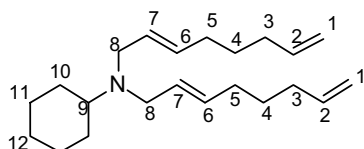
^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.73 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.56-5.43 (m, 2H, H-6,7), 4.96 (m, 1H, H-1), 4.90 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 1.1$ Hz, H-1), 2.86 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz, H-8), 2.32 (bs, 4H, H-9), 2.05-1.98 (m, 4H, H-3,5), 1.54 (quint, 4H, $J = 5.7$ Hz, H-10), 1.44 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.42-1.36 (m, 2H, H-11). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.6 (C-2), 133.6, 127.1, 114.5 (C-1), 61.8 (C-8), 54.4 (2) (C-9), 33.2, 31.7, 28.4 (C-4), 25.9 (2) (C-10), 24.4 (C-11). MS (EI, 70 eV): m/z = 192.2 $[\text{M}]^+$ (33.72), 150.2 (25.65), 124.1 (37.09), 98.1 (93.16), 84.1 (100), 67.1 (31.2), 55.1 (38.44), 41.2 (36.96). HRMS: berechnet 192.17468 ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}$); erhalten 192.174423. EA: berechnet C 80.76, H 11.99, N 7.25; erhalten C 80.80, H 11.79, N 7.24.

***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)-*N*-phenylpiperazin**



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 7.33-7.26 (m, 2H, H-13), 6.97 (m, 2H, H-12), 6.89 (m, 1H, H-14), 5.92-5.78 (m, 1H, H-2), 5.72-5.52 (m, 2H, H-6,7), 5.09-4.97 (m, 2H, H-1), 3.25 (bt, 4H, $J = 5.0$ Hz, H-10), 3.04 (dq, 2H, $J = 6.4$ Hz, $J = 0.8$ Hz, H-8), 2.63 (bt, 4H, $J = 5.0$ Hz, H-9), 2.11 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, H-3,5) 1.53 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 151.3 (C-11), 138.6 (C-2), 134.5, 129.0 (2), 126.4, 119.5 (C-14), 115.9 (2), 114.5 (C-1), 60.9 (C-8), 53.0 (2), 49.0 (2), 33.2, 31.7, 28.4 (C-4). GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 270.2 $[\text{M}]^+$ (100), 162.2 (73.6), 120.1 (59.39), 106.1 (70.25), 56.2 (54.83). HRMS: berechnet 270.20905 ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2$); erhalten 270.209091. EA: berechnet C 79.95, H 9.69, N 10.36; erhalten C 80.80, H 9.18, N 10.03.

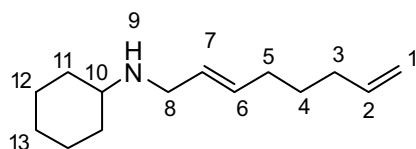
Bis(*N*-octa-2,7-dienyl)cyclohexylamin



A1. Experimenteller Teil

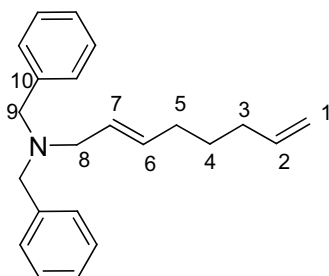
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.57-5.40 (m, 4H, H-6,7), 5.04-4.92 (m, 4H, H-1), 3.07-3.05 (m, 4H, H-8), 2.59-2.50 (m, 1H, H-9), 2.10-2.00 (m, 8H, H-3,5), 1.78-1.75 (m, 4H), 1.64-1.58 (m, 1H), 1.47 (quint, 4H, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.26-1.04 (m, 5H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.7 (2) (C-2), 132.4 (2), 129.0 (2), 114.4 (2) (C-1), 58.7 (C-9), 51.9 (2) (C-8), 33.2 (2), 31.8 (2), 29.0 (2), 28.5 (2) (C-4), 26.4, 26.2 (2). MS (EI, 70 eV): m/z = 315.3 $[\text{M}]^+$ (3.48), 232.2 (100), 67.1 (66.27), 55.1 (50.4), 41.1 (32.28). HRMS: berechnet 315.29205 ($\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{N}$); erhalten 315.292246. EA: berechnet C 83.74, H 11.82, N 4.44; erhalten C 83.84, H 10.66, N 4.46.

***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)cyclohexylamin**



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.62 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.1$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.44-5.30 (m, 2H, H-6,7), 4.83 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.1$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 1.6$ Hz, H-1), 4.77 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H-1), 3.04 (bd, 2H, $J = 4.6$ Hz, H-8), 2.28 (tt, 1H, $J = 10.4$ Hz, $J = 3.7$ Hz, H-10), 1.88 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, H-3,5), 1.73-1.69 (m, 2H), 1.59-1.53 (m, 2H), 1.47-1.42 (m, 1H), 1.30 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.15-0.84 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.5 (C-2), 131.7, 129.0, 114.4 (C-1), 56.1 (C-10), 48.8 (C-8), 33.5 (2), 33.1, 31.7, 28.4 (C-4), 26.1, 25.0 (2). MS (EI, 70 eV): m/z = 207.2 $[\text{M}]^+$ (5.02), 164.2 (100), 124.2 (43.17), 67.2 (56.67), 56.2 (68.98). HRMS: berechnet 207.19815 ($\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}$); erhalten 207.198307. EA: berechnet C 81.09, H 12.15, N 6.75; erhalten C 81.13, H 11.23, N 6.61.

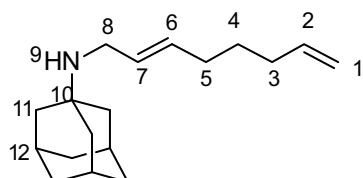
***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)dibenzylamin**



A1. Experimenteller Teil

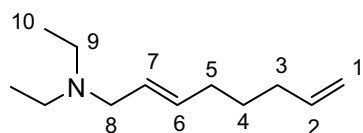
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 7.34-7.13 (m, 10H, H-aryl), 5.74 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2}$ = 17.0 Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.8 Hz, H-2), 5.58-5.42 (m, 2H, H-6,7), 4.98-4.87 (m, 2H, H-1), 3.51 (s, 4H, H-9), 2.96 (bd, 2H, J = 5.1 Hz, H-8), 2.04-1.96 (m, 4H, H-3,5), 1.41 (quint, 2H, J = 7.5 Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 139.8 (2) (C-10), 138.7 (C-2), 133.6, 128.8 (4) (C-aryl), 128.1 (4) (C-aryl), 127.5, 126.7 (2), 114.5 (C-1), 57.6 (2) (C-9), 55.5, 33.2, 31.8, 28.6. MS (EI, 70 eV): m/z = 304 $[\text{M}]^+$ (6.21), 214 (22.51), 210 (11.25), 197 (12.55), 106 (31.22), 91(100). HRMS: berechnet 305.21380 ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}$); erhalten 305.213066. EA: berechnet C 86.51, H 8.91, N 4.59; erhalten C 86.60, H 8.40, N 4.30.

N-(1-Octa-2,7-dienyl)adamantylamin



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.70 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2}$ = 16.8 Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2}$ = 10.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.5 Hz, H-2), 5.52-5.41 (m, 2H, H-6,7), 4.93-4.81 (m, 2H, H-1), 3.07 (dq, 2H, J = 4.17 Hz, J = 0.9 Hz, H-8), 2.00-1.93 (m, 7H, H-3,5,12), 1.57-1.53 (m, 12H, H-11), 1.37 (quint, 2H, J = 7.5 Hz, H-4), 0.67 (s, 1H, H-9). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.4 (C-2), 131.3, 129.5, 114.2 (C-1), 50.1 (C-10), 42.6 (3), 42.6 (C-8), 36.5 (3), 33.0, 31.6, 29.4 (3) (C-11), 28.2 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 259 $[\text{M}]^+$ (15.9), 202 (100), 176 (85.69), 151 (66.73), 135 (62.61), 106 (96.33), 94 (53.65). HRMS: berechnet 259.22945 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}$); erhalten 259.228863. EA: berechnet C 83.33, H 11.27, N 5.40; erhalten C 83.40, H 11.20, N 5.18.

N-(1-Octa-2,7-dienyl)diethylamin

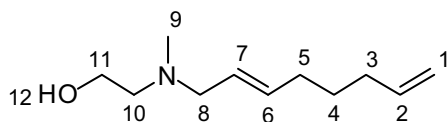


^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.76 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2}$ = 17.0 Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.6 Hz, H-2), 5.58-5.40 (m, 2H, H-6,7), 5.00-4.88 (m, 2H, H-1), 3.02-2.99 (m, 2H, H-8), 2.48 (q, 4H, J = 7.2 Hz, H-9), 2.06-1.98 (m, 4H, H-3,5), 1.43 (quint, 2H, J = 7.4 Hz, H-4), 0.98 (t, 6H, J = 7.2 Hz, H-10). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.6 (C-2), 133.2, 127.3, 114.4 (C-1), 55.1, 46.3 (2), 33.1, 31.7, 28.4 (C-4), 11.6 (2)

A1. Experimenteller Teil

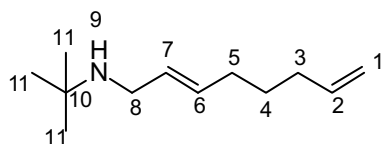
(C-10). MS (EI, 70 eV): m/z = 181 $[M]^+$ (11.55), 166 (93.12), 112 (14.73), 86 (57.98), 67 (100). HRMS: berechnet 181.1825 ($C_{12}H_{23}N$); erhalten 181.18066. EA: berechnet C 79.49, H 12.79, N 7.72; erhalten C 79.40, H 12.90, N 7.36.

***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)-*N*-methylaminoethanol**



1H NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ = 5.76 (ddt, 1H, $^3J_{1(trans),2}$ = 17.0 Hz, $^3J_{1(cis),2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.8 Hz, H-2), 5.56-5.50 (m, 1H, H-6), 5.45-5.40 (m, 1H, $^3J_{6,7}$ = 15.5 Hz, H-7), 4.98-4.89 (m, 2H, H-1), 3.55 (t, 2H, J = 5.5 Hz, H-11), 3.08 (br, 1H, OH), 2.96 (d, 2H, $^3J_{7,8}$ = 6.6 Hz, H-8), 2.48 (t, 2H, J = 5.5 Hz, H-10), 2.18 (s, 3H, H-9), 2.01 (m, 4H, H-3,5), 1.43 (quint, 2H, J = 7.5 Hz, H-4). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): δ = 138.5 (C-2), 134.0 (C-6), 126.8 (C-7), 114.5 (C-1), 59.9 (C-8), 58.4 (C-11), 58.0 (C-10), 41.4 (C-9), 33.1 (C-5), 31.7 (C-3), 28.4 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 183 $[M]^+$ (1.16), 152 (100), 109 (9.23), 81 (10.46), 67 (79.82), 55 (23.74). HRMS: berechnet 183.16177 ($C_{11}H_{21}ON$); erhalten 183.161673. EA: berechnet C 72.08, H 11.55, N 7.64; erhalten C 72.20, H 11.50, N 7.46.

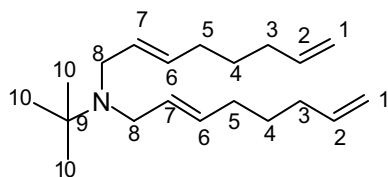
***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)-*tert.*-butylamin**



1H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ = 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{1(trans),2}$ = 17.0 Hz, $^3J_{1(cis),2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.6 Hz, H-2), 5.57-5.53 (m, 2H, H-6,7), 4.98 (ddt, 1H, $^3J_{1(trans),2}$ = 17.0 Hz, J = 2.3 Hz, J = 1.6 Hz, H-1), 4.93 (ddt, 1H, $^3J_{1(cis),2}$ = 10.2 Hz, J = 2.1 Hz, J = 1.3 Hz, H-1), 3.13-3.11 (m, 2H, H-8), 2.08-1.98 (m, 4H, H-3,5), 1.45 (quint, 2H, J = 7.5 Hz, H-4), 1.10 (s, 9H, H-11), 0.63 (bs, 1H, H-9). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 138.7, 131.6, 129.4, 114.4 (C-1), 50.2 (C-10), 44.9, 33.2, 31.8, 29.0 (3) (C-11), 28.4. MS (EI, 70 eV): m/z = 181 $[M]^+$ (2.14), 166 (100), 67 (52.96), 58 (93.28), 41 (23.97). HRMS: berechnet 181.18250 ($C_{12}H_{23}N$); erhalten 181.182507. EA: berechnet C 79.49, H 12.79, N 7.72; erhalten C 79.27, H 12.76, N 7.86.

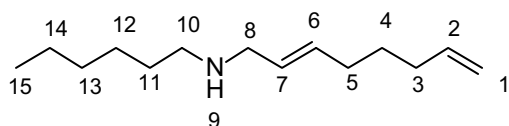
A1. Experimenteller Teil

Bis(*N*-octa-2,7-dienyl)-*tert*.-butylamin



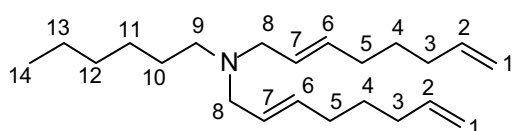
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.81 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.48 (dt, 4H, $J = 4.9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, H-6,7), 5.00 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $J = 2.1$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H-1), 4.94 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $J = 2.3$ Hz, $J = 1.1$ Hz, H-1), 3.16-3.14 (m, 4H, H-8), 2.09-1.99 (m, 8H, H-3,5), 1.46 (quint, 4H, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.10 (s, 9H, H-10). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.8 (2) (C-2), 131.5 (2), 130.0 (2), 114.4 (2) (C-1), 54.8 (C-9), 50.1 (2), 33.3 (2), 31.8 (2), 28.6 (2), 27.8 (3) (C-10). MS (EI, 70 eV): m/z = 289 $[\text{M}]^+$ (0.79), 274 (100), 166 (4.16), 67 (28.17), 58 (10.76), 55 (12.11). HRMS: berechnet 289.27640 ($\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}$); erhalten 289.277105. EA: berechnet C 82.98, H 12.19, N 4.84; erhalten C 82.97, H 12.36, N 4.70.

N-(1-Octa-2,7-dienyl)hexylamin



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.75 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.58-5.43 (m, 2H, H-6,7), 4.94 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $J = 2.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, H-1), 4.89 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $J = 2.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, H-1), 3.14-3.12 (m, 2H, H-8), 2.53 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz, H-10), 2.05-1.95 (m, 4H, H-3,5), 1.47-1.37 (m, 4H), 1.29-1.21 (m, 6H), 0.89 (bs, 1H, H-9), 0.84 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz, H-15). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.6, 131.9, 128.7, 114.3 (C-1), 51.8, 49.4, 33.1, 31.7, 31.6, 30.1, 28.4, 27.0, 22.6, 13.9 (C-15). MS (EI, 70 eV): m/z = 208 $[\text{M}]^+$ (2.88), 166 (8.70), 138 (78.40), 109 (33.32), 67 (100). HRMS: berechnet 209.21380 ($\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$); erhalten 209.213379. EA: berechnet C 80.31, H 13.00, N 6.69; erhalten C 80.53, H 12.92, N 6.28.

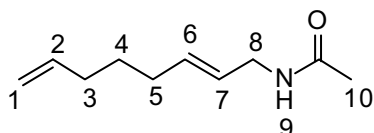
Bis(*N*-octa-2,7-dienyl)hexylamin



A1. Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.78 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.57-5.41 (m, 4H, H-6,7), 4.98 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $J = 2.1$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H-1), 4.92 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.3$ Hz, $J = 2.1$ Hz, $J = 1.2$ Hz, H-1), 3.00 (d, 4H, $J = 5.4$ Hz, H-8), 2.39-2.34 (m, 2H, H-9), 2.08-1.99 (m, 8H, H-3,5), 1.50-1.38 (m, 6H), 1.31-1.21 (m, 6H), 0.86 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz, H-14). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.6 (2) (C-2), 133.3 (2), 127.4 (2), 114.4 (2) (C-1), 55.8 (2) (C-8), 53.1 (C-9), 33.1 (2), 31.8 (3), 28.5 (2) (C-4), 27.2, 26.7, 22.6, 14.0 (C-14). MS (EI, 70 eV): m/z = 316 $[\text{M}]^+$ (1.59), 262 (5.05), 246 (100), 67 (48.74). HRMS: berechnet 317.30770 ($\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}$); erhalten 317.306817. EA berechnet C 83.21, H 12.38, N 4.41; erhalten C 83.43, H 11.35, N 4.39.

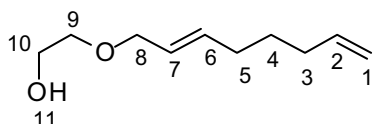
***N*-(1-Octa-2,7-dienyl)acetamid**



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 6.00 (bs, 1H, N-H), 5.75 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.62-5.36 (m, 2H, H-6,7), 5.00-4.88 (m, 2H, H-1), 3.76 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz, H-8), 2.09-1.96 (m, 4H, H-3,5), 1.95 (s, 3H, H-10), 1.42 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 169.8 (C=O), 138.4, 133.1, 125.9, 114.5 (C-1), 41.4, 33.0, 31.5, 28.1, 23.1 (C-10). MS (GC): 166 $[\text{M}]^+$ (0.81), 152 (2.66), 108 (63.70), 70 (100), 56 (70.92), 43 (85.62). HRMS: berechnet 166.12264 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$); erhalten 166.122728.

A1.4.4 Octadienylether

Octa-2,7-dienyl-2-hydroxyethylether

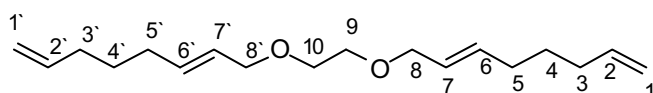


^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.77 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.1$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz, H-2), 5.72-5.63 (m, 1H, H-6), 5.59-5.49 (m, 1H, H-7), 4.98 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.1$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = 1.5$ Hz, H-1(trans)), 4.93 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = 1.3$ Hz, H-1(cis)), 3.95 (d'q', 2H, $^3J_{7,8} = 6.2$ Hz, $^4J_{6,8} \approx ^5J_{5,8} \approx 1.0$ Hz, H-8), 3.72-3.66 (m, 2H, H-10), 3.52-3.49 (m, 2H, H-9), 2.59 (br, 1H,

A1. Experimenteller Teil

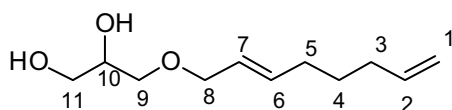
OH), 2.09-1.99 (m, 4H, H-3,5), 1.46 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 138.5$ (C-2), 134.6 (C-6), 126.2 (C-7), 114.5 (C-1), 71.8 (C-8), 70.9 (C-9), 61.7 (C-10), 33.1 (C-3), 31.6 (C-5), 28.1 (C-4). MS (EI, 70 eV): 169 $[\text{M}]^+$ (15.59), 125 (17.45), 109 (19.31), 67 (100), 57 (46.21), 41 (30.06). HRMS: berechnet 169.12231 ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$); erhalten 169.122390. EA: berechnet C 70.55, H 10.66; erhalten C 70.57, H 10.42.

Ethyl-1,2-dioctadienylether



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 5.78$ (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.6$ Hz, H-2,2'), 5.73-5.63 (m, 2H, H-6,6'), 5.61-5.51 (m, 2H, H-7,7'), 4.99 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.0$ Hz, $^2J_{1,1} = ^2J_{1',1'} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = ^4J_{1'(\text{trans}),3'} = 1.5$ Hz, H-1_(trans), 1'_(trans)), 4.94 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.2$ Hz, $^2J_{1,1} = ^2J_{1',1'} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = ^4J_{1'(\text{cis}),3'} = 1.3$ Hz, H-1_(cis), 1'_(cis)), 3.96 (d'q', 4H, $^3J_{7,8} = ^3J_{7',8'} = 6.0$ Hz, $^4J_{6,8} = ^4J_{6',8'} \approx ^5J_{5,8} = ^5J_{5',8'} \approx 1.0$ Hz, H-8,8'), 3.56 (s, 4H, H-9,10), 2.09-2.00 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.47 ('quint', 4H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4,4'). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 138.5$ (2) (C-2,2'), 134.3 (2) (C-6,6'), 126.5 (2) (C-7,7'), 114.5 (2) (C-1,1'), 72.0 (2) (C-8,8'), 69.1 (2) (C-9,10), 33.1 (2) (C-3,3'), 31.6 (2) (C-5,5'), 28.2 (2) (C-4,4'). MS (EI, 70 eV): 169 (28.44), 125 (24.82), 107 (15.54), 81 (28.29), 67 (100), 55 (44.24), 41 (28.37). EA: berechnet C 77.65, H 10.86; erhalten C 77.59, H 10.75.

Octa-2,7-dienyl-2,3-dihydroxypropylether

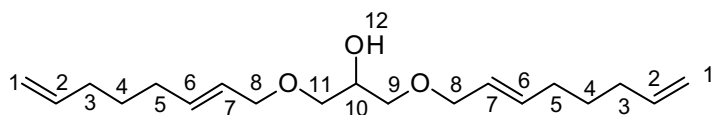


^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 5.79$ (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.74-5.48 (m, 2H, H-6,7), 5.04-4.92 (m, 2H, H-1), 3.97-3.94 (m, 2H, H-8), 3.90-3.84 (m, 1H, H-10), 3.75-3.58 (m, 2H), 3.54-3.43 (m, 2H), 2.78 (bs, 2H, OH), 2.10-2.02 (m, 4H, H-3,5), 1.48 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 138.5$ (C-2), 135.0 (C-6), 126.0 (C-7), 114.6 (C-1), 72.2, 71.4, 70.6 (C-10), 64.1, 33.2, 31.6, 28.2. MS (CI): 201 $[\text{M}]^+$ (1), 109 (100), 93 (84), 75 (9), 67 (25.6). HRMS: berechnet 223.13047 ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$); erhalten 223.13049.

A1. Experimenteller Teil

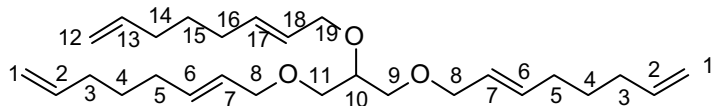
Produktmischung aus Octa-2,7-dienyl-2,3-dihydroxypropylether und Octa-2,7-dienyl-1,3-dihydroxypropylether im Verhältnis 80/20.

1,3-Diocta-2,7-dienyl-2-hydroxypropylether



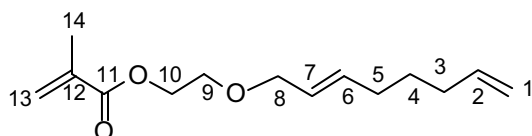
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.74-5.50 (m, 4H, H-6,7), 5.04-4.93 (m, 4H, H-1), 3.98-3.95 (m, 5H, H-8,10), 3.53-3.40 (m, 4H, H-9,11), 2.48 (bs, OH), 2.10-2.02 (m, 8H, H-3,5), 1.48 ('quint', $J \approx 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 138.5 (2), 135.0 (2), 126.0 (2), 114.7 (2), 72.2 (2), 71.5 (2), 70.5 (C-10), 33.2 (2), 31.6 (2), 28.2 (2). MS (CI): 309 $[\text{M}]^+$ (5), 217 (6), 199 (26), 109 (100), 93 (98), 67 (26). HRMS: berechnet 331.22473 ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Na}$); erhalten 331.22437. EA: berechnet C 73.98, H 10.46; erhalten C 73.60, H 10.26.

Propyl-1,2,3-triocta-2,7-dienylether



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.86-5.49 (m, 9H, H-2,6,7,13,17,18), 5.04-4.92 (m, 6H, H-1,12), 4.10-4.08 (m, 2H, H-19), 3.97-3.94 (m, 4H, H-8), 3.66 (quint, 1H, $J = 5.2$ Hz, H-10), 3.55-3.45 (m, 4H, H-9,11), 2.10-2.02 (m, 12H, H-3,5,14,16), 1.53-1.43 (m, 6H, H-4,15). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 138.6 (3) (C-2,13), 134.1 (2) (C-6), 134.0 (C-17), 127.0 (C-18), 126.6 (2) (C-7), 114.6 (2) (C-1), 114.5 (C-12), 76.7 (C-10), 72.1 (2), 70.9 (C-19), 69.9 (2), 33.2 (3), 31.6 (3), 28.2 (3). MS (CI): 417 $[\text{M}]^+$ (2), 307 (6), 217 (7), 201 (13), 109 (100), 93 (100), 67 (16). HRMS: berechnet 439.31827 ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Na}$); erhalten 439.31828. EA: berechnet C 77.83, H 10.64; erhalten C 77.95, H 10.66. Isolierung durch Säulenchromatographie: Laufmittel Cyclohexan + Triethylamin (1 Vol%) RF = 0.3.

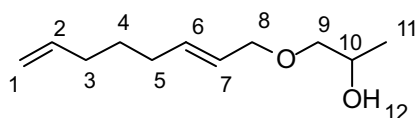
Methacrylsäure-2-(octadienyl)oxyethylester



A1. Experimenteller Teil

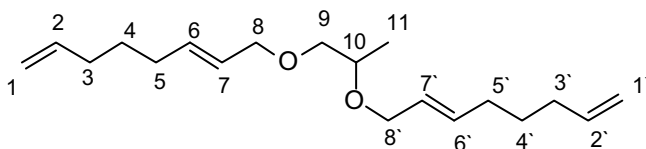
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 6.14-6.12 (m, 1H, H-13), 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz, H-2), 5.74-5.49 (m, 2H, H-6 & H-7), 5.56 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-13), 5.02-4.91 (m, 2H, H-1), 4.30-4.27 (m, 2H), 3.98-3.95 (m, 2H, H-8), 3.67-3.64 (m, 2H), 2.09-2.01 (m, 4H, H-3,5), 1.95-1.94 (m, 3H, H-14), 1.47 (quint, 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 167.3 (C-11), 138.5, 136.1 (C-12), 134.6, 126.2, 125.6 (C-13), 114.5 (C-1), 71.8, 67.5, 63.9, 33.1, 31.6, 28.1, 18.2 (C-14). MS (CI): 239 $[\text{M}]^+$ (73), 131 (100), 113 (80), 119 (72). HRMS: berechnet 261.14612 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$); erhalten 261.14633. EA: berechnet C 70.56, H 9.30; erhalten C 70.53, H 9.48.

Octa-2,7-dienyl-2-hydroxypropylether



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.68 (dt, 1H, $^3J_{6,7} = 15.4$ Hz, $^3J_{5,6} = 6.6$ Hz, $^4J_{6,8} = 1.2$ Hz, H-6), 5.54 (dt, 1H, $^3J_{6,7} = 15.4$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.1$ Hz, $^4J_{5,7} = 1.2$ Hz, H-7), 4.99 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.0$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = 1.5$ Hz, H-1_(trans)), 4.94 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.3$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.0$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = 1.2$ Hz, H-1_(cis)), 3.99-3.91 (m, 3H, H-8,10), 3.39 (dd, 1H, $^2J = 9.5$ Hz, $^3J = 3.2$ Hz, H-9), 3.19 (dd, 1H, $^2J = 9.5$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, H-9), 2.52 (br, 1H, OH), 2.08-2.02 (m, 4H, H-3,5), 1.47 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4), 1.13 (d, 3H, $^3J = 6.4$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.5 (C-2), 134.6 (C-6), 126.3 (C-7), 114.6 (C-1), 75.4 (C-9), 71.9 (C-8), 66.4 (C-10), 33.1 (C-3), 31.6 (C-5), 28.2 (C-4), 18.6 (C-11). MS (GC-MS): 184 $[\text{M}]^+$ (<1), 125 (3.9), 109 (37.34), 81 (29.40), 67 (100), 59 (40.59), 45 (44.27). HRMS: berechnet 207.13555 ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}$); erhalten 207.13561. EA: berechnet C 71.70, H 10.94; erhalten C 71.61, H 11.02.

Propyl-1,2-di(octa-2,7-dienyl)ether

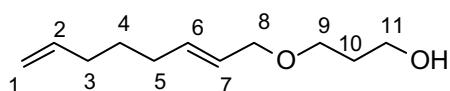


^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.6$ Hz, H-2,2'), 5.72-5.52 (m, 4H, H-6,6',7,7'), 5.03-4.97 (m, 2H), 4.97-4.92 (m, 2H) (H-1,1'), 4.02-3.99 (m, 2H), 3.99-3.91

A1. Experimenteller Teil

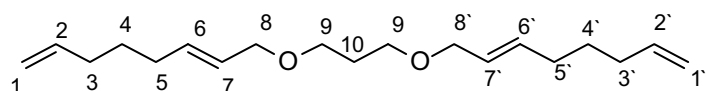
(m, 2H) (H-8,8'), 3.68-3.61 (m, 1H, H-10), 3.44 (dd, 1H, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H-9), 3.33 (dd, 1H, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, H-9), 2.09-2.03 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.52-1.44 (m, 4H, H-4,4'), 1.15 (d, 3H, $^3J = 6.4$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 138.6$ (2) (C-2,2'); 134.1, 133.7 (C-6,6'); 127.1, 126.7 (C-7,7'); 114.5 (2) (C-1,1'); 73.8 (C-9), 73.5 (C-10); 72.0, 69.8 (C-8,8'); 33.2 (2) (C-3,3'); 31.6 (2) (C-5,5'); 28.3, 28.2 (C-4,4'); 17.4 (C-11). MS (GC-MS): 292 $[\text{M}]^+$ (<1), 183 (9.38), 125 (24.45), 109 (44.29), 67 (100), 55 (29.15), 41 (19.17). HRMS: berechnet 292.23968 ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$); erhalten 292.240343. EA: berechnet C 78.03, H 11.03; erhalten C 78.20, H 11.32.

Octa-2,7-dienyl-3-hydroxypropylether



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 5.79$ (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.72-5.64 (m, 1H, H-6), 5.58-5.50 (m, 1H, H-7), 5.02-4.97 (m, 1H, H-1_(trans)), 4.96-4.93 (m, 1H, H-1_(cis)), 3.92 ('d', 2H, $^3J_{7,8} = 6.1$ Hz, H-8), 3.78-3.74 (m, 2H, H-11), 3.61-3.58 (m, 2H, H-9), 2.48 (br, 1H, OH), 2.08-2.03 (m, 4H, H-3,5), 1.83 ('quint', 2H, $J = 5.8$ Hz, H-10), 1.48 ('quint', 2H, $J = 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 138.5$ (C-2), 134.4 (C-6), 126.3 (C-7), 114.6 (C-1), 71.8 (C-8), 69.0 (C-9), 61.8 (C-11), 33.1 (C-3), 32.0 (C-10), 31.6 (C-5), 28.2 (C-4). MS (GC-MS): 183 $[\text{M}]^+$ (<1), 141 (5.95), 108 (20.17), 79 (47.61), 67 (100), 57 (94.63), 41 (69.41), 31 (50.77). MS (CI): 185 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (70.89), 109 $[\text{Octadienyl}+\text{H}]^+$ (90.98), 77 (100). HRMS: berechnet 207.13555 ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$); erhalten 207.1356. EA: berechnet C 71.70, H 10.94; erhalten C 71.63, H 10.94.

Propyl-1,3-di(octa-2,7-dienyl)ether

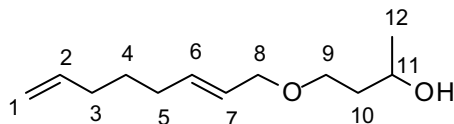


^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 5.80$ (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.1$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.8$ Hz, H-2,2'), 5.74-5.64 (m, 2H, H-6,6'), 5.60-5.50 (m, 2H, H-7,7'), 5.04-4.92 (m, 4H, H-1,1'), 3.92-3.89 (m, 4H, H-8,8'), 3.49 (t, 4H, $^3J = 6.4$ Hz, H-9), 2.10-2.02 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.86 (quint, 2H, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.48 ('quint', 4H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 138.6$ (2) (C-2,2'), 134.0 (2) (C-6,6'), 126.7 (2) (C-7,7'), 114.5 (2) (C-1,1'), 71.6 (2) (C-8,8'), 67.1 (C-9), 33.2 (2) (C-3,3'), 31.7 (2) (C-5,5'), 30.1 (C-9), 28.1 (2) (C-4,4'). MS (CI): 293

A1. Experimenteller Teil

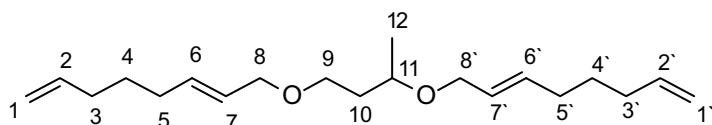
$[M+H]^+$ (32.46), 185 $[M\text{-Octadienyl}+H]^+$ (18.72), 109 $[\text{Octadienyl}+H]^+$ (67.15), 77 (100). HRMS: berechnet 315.22945 ($C_{19}H_{32}NaO_2$); erhalten 315.2297. EA: berechnet C 78.03, H 11.03; erhalten C 77.86, H 11.09.

Octa-2,7-dienyl-3-hydroxybutylether



1H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ = 5.77 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.7$ Hz, H-2), 5.72-5.61 (m, 1H, H-6), 5.52 (ddt, 1H, $^3J_{6,7} = 15.5$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.0$ Hz, $^4J_{5,7} = 1.2$ Hz, H-7), 4.98 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = 1.5$ Hz, H-1_(trans)), 4.93 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = 1.3$ Hz, H-1_(cis)), 4.02-3.92 (m, 1H, H-11), 3.92-3.89 (m, 2H, H-8), 3.66-3.52 (m, 2H, H-9), 3.00 (s, 1H, OH), 2.07-1.99 (m, 4H, H-3,5), 1.78-1.61 (m, 2H, H-10), 1.46 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4), 1.17 (d, 3H, $^3J = 6.2$ Hz, H-12). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 138.5 (C-2), 134.4 (C-6), 126.2 (C-7), 114.5 (C-1), 71.8 (C-8), 68.7 (C-9), 67.5 (C-11), 38.0 (C-10), 33.1 (C-3), 31.6 (C-5), 28.1 (C-4), 23.3 (C-12). MS (EI, 70 eV): 197 $[M]^+$ (<1), 137 (6.55), 109 (20.26), 79 (24.21), 67 (100), 55 (90.50), 45 (54.06). HRMS: berechnet 198.16143 ($C_{12}H_{22}O_2$); erhalten 198.161633. EA: berechnet C 72.68, H 11.18; erhalten C 72.93, H 11.28.

Butyl-1,3-di(octa-2,7-dienyl)ether

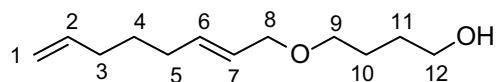


1H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.1$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.3$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.7$ Hz, H-2,2'), 5.73-5.64 (m, 2H, H-6,6'), 5.60-5.52 (m, 2H, H-7,7'), 5.00 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.1$ Hz, $^2J_{1,1} = ^2J_{1',1'} = 2.0$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = ^4J_{1'(\text{trans}),3'} = 1.7$ Hz, H-1_(trans),1'_(trans)), 4.97-4.93 (m, 2H, H-1_(cis),1'_(cis)), 4.00-3.96 (m, 1H), 3.92-3.84 (m, 3H) (H-8,8'), 3.64-3.56 (m, 1H, H-11), 3.54-3.44 (m, 2H, H-9), 2.09-2.03 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.84-1.76 (m, 1H), 1.72-1.64 (m, 1H) (H-10), 1.53-1.45 (m, 4H, H-4,4'), 1.15 (d, 3H, $^3J = 6.1$ Hz, H-12). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 138.6 (2) (C-2,2'); 134.0, 133.6 (C-6,6'); 127.2, 126.8 (C-7,7'); 114.5 (2) (C-1,1'), 71.8 (C-11); 71.6, 69.3 (C-8,8'); 66.7 (C-9), 36.9 (C-10), 33.2 (2) (C-3,3'), 31.7 (2) (C-5,5'), 28.3 (2) (C-4,4'), 19.9 (C-12). MS (GC-MS): m/z

A1. Experimenteller Teil

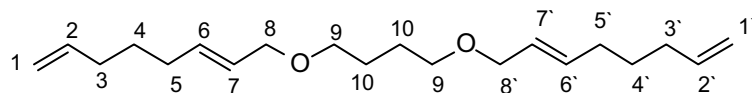
(relative intensity) = 197 (2.71), 109 (36.45), 81 (23.56), 67 (100), 55 (49.61), 41 (22.73). HRMS: berechnet 329.2451 ($C_{20}H_{34}NaO_2$); erhalten 329.24524. EA: berechnet C 78.38, H 11.18; erhalten C 78.53, H 11.09.

Octa-2,7-dienyl-4-hydroxybutylether



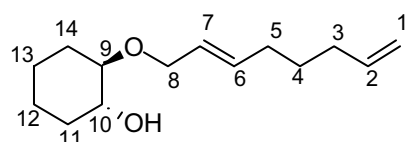
1H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ = 5.85-5.71 (m, 1H, H-2), 5.72-5.48 (m, 2H, H-6,7), 5.02-4.90 (m, 2H, H-1), 3.93-3.89 (m, 2H, H-8), 3.63-3.59 (m, 2H), 3.45-3.41 (m, 2H) (H-9,12), 2.73 (br, 1H, OH), 2.08-2.01 (m, 4H, H-3,5), 1.72-1.58 (m, 4H, H-10,11), 1.46 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 138.5 (C-2), 134.4 (C-6), 126.3 (C-7), 114.5 (C-1), 69.9, 62.5, 33.1 (C-3), 31.6 (C-5), 30.2, 28.1 (C-4), 26.7. MS (GC-MS): 125 (5.19), 108 (9.54), 93 (14.09), 73 (70.42), 55 (100) 41 (35.31). HRMS: berechnet 199.16926 ($C_{12}H_{23}O_2$); erhalten 199.16939. EA: berechnet C 72.68, H 11.18; erhalten C 72.71, H 11.24.

Butyl-1,4-di(octa-2,7-dienyl)ether



1H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ = 5.79 (ddt, 2H, $^3J_{1(trans),2} = ^3J_{1'(trans),2'} = 16.9$ Hz, $^3J_{1(cis),2} = ^3J_{1'(cis),2'} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.7$ Hz, H-2,2'), 5.73-5.63 (m, 2H, H-6,6'), 5.59-5.50 (m, 2H, H-7,7'), 5.03-4.92 (m, 4H, H-1,1'), 3.90 ('d', 4H, $J = 6.8$ Hz, H-8,8'), 3.44-3.40 (m, 4H, H-9), 2.09-2.02 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.69-1.60 (m, 4H, H-10), 1.48 ('quint', 4H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4,4'). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 138.6 (2) (C-2,2'), 133.9 (2) (C-6,6'), 126.8 (2) (C-7,7'), 114.5 (2) (C-1,1'), 71.4 (2) (C-8,8'), 69.8 (2) (C-9), 33.2 (2) (C-3,3'), 31.6 (2) (C-5,5'), 28.2 (2) (C-4,4'), 26.4 (2) (C-10). MS (GC-MS): m/z (relative Intensität) = 125 (15.74), 109 (34.36), 81 (20.58), 73 (35.95), 67 (100), 55 (49.95) 41 (21.14). HRMS: berechnet 307.26316 ($C_{20}H_{35}O_2$); erhalten 307.26311. EA: berechnet C 78.38, H 11.18; erhalten C 78.31, H 11.03.

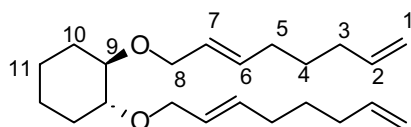
trans-Cyclohexyl-2-hydroxy-1-octa-2,7-dienylether



A1. Experimenteller Teil

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz, H-2), 5.73-5.64 (m, 1H, H-6), 5.56 (dt, 1H, $^3J_{6,7} = 15.3$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.0$ Hz, $^4J_{5,7} = 1.1$ Hz, H-7), 4.99 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = 1.5$ Hz, H-1_(trans)), 4.93 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^2J_{1,1} = 2.1$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = 1.1$ Hz, H-1_(cis)), 4.09 (dd'q', 1H, $^2J_{8a,8b} = 11.5$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.0$ Hz, $^4J_{6,8} \approx ^5J_{5,8} \approx 1.0$ Hz, H-8a), 3.89 (dd'q', 1H, $^2J_{8a,8b} = 11.5$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.0$ Hz, $^4J_{6,8} \approx ^5J_{5,8} \approx 1.0$ Hz, H-8b), 3.45-3.37 (m, 1H), 3.09-3.02 (m, 1H), 2.73 (s, 1H, OH), 2.09-1.95 (m, 6H, H-3,5, $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$), 1.73-1.65 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$), 1.47 ('quint', 2H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4), 1.29-1.05 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.5 (C-2), 134.2 (C-6), 126.8 (C-7), 114.5 (C-1); 82.9, 73.6 (C-9,10); 69.5 (C-8), 33.1 (C-3), 32.0 ($\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$), 31.6 (C-5), 29.2 ($\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$), 28.1 (C-4), 24.2, 23.9 (2 $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$). MS (GC-MS): 224 $[\text{M}]^+$ (<1), 125 (18.26), 109 (12.79), 98 (21.94), 81 (83.48), 67 (100), 55 (45.93), 41 (54.34). HRMS: berechnet 224.17708 ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$); erhalten 224.177127. EA: berechnet C 74.95, H 10.78; erhalten C 74.97, H 10.79.

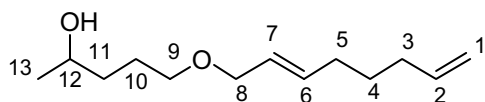
trans-Cyclohexyl-1,2-di(octa-2,7-dienyl)ether



^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.3$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.6$ Hz, H-2,2'), 5.72-5.64 (m, 2H, H-6,6'), 5.58 (dt, 2H, $^3J_{6,7} = ^3J_{6',7'} = 15.4$ Hz, $^3J_{7,8} = ^3J_{7',8'} = 6.0$ Hz, $^4J_{5,7} = ^4J_{5',7'} = 1.2$ Hz, H-7,7'), 5.00 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.0$ Hz, $^2J_{1,1} = ^2J_{1',1'} = 2.2$ Hz, $^4J_{1(\text{trans}),3} = ^4J_{1'(\text{trans}),3'} = 1.5$ Hz, H-1_(trans),1'_(trans)), 4.95 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.3$ Hz, $^2J_{1,1} = ^2J_{1',1'} = 2.2$ Hz, $^4J_{1(\text{cis}),3} = ^4J_{1'(\text{cis}),3'} = 1.2$ Hz, H-1_(cis),1'_(cis)), 4.12-4.03 (m, 4H, H-8,8'), 3.25-3.19 (m, 2H, H-9), 2.09-2.03 (m, 8H, H-3,3',5,5'); 1.98-1.93 (m, 2H), 1.66-1.62 (m, 2H) (2 $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$); 1.49 ('quint', 4H, $J \approx 7.5$ Hz, H-4,4'), 1.31-1.14 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 138.7 (2) (C-2,2'), 133.3 (2) (C-6,6'), 127.6 (2) (C-7,7'), 114.5 (2) (C-1,1'), 80.7 (2) (C-9), 70.8 (2) (C-8,8'), 33.2 (2) (C-3,3'), 31.7 (2) (C-5,5'), 30.4 (2) ($\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$), 28.3 (2) (C-4,4'), 23.6 (2) ($\text{CH}_2(\text{cyclohexyl})$). MS (GC-MS): m/z (relative intensity) = 332 $[\text{M}]^+$ (<1), 223 (16.18), 125 (36.07), 99 (18.09), 81 (44.5), 67 (100), 55 (34.96). HRMS: berechnet 355.26075 ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{NaO}_2$); erhalten 355.26109. EA: berechnet C 79.46, H 10.91; erhalten C 79.41, H 10.87.

A1. Experimenteller Teil

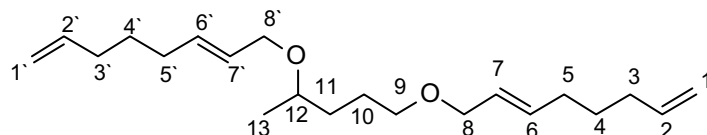
Octa-2,7-dienyl-4-hydroxypentylether



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.77 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.0$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.6$ Hz, H-2), 5.70-5.63 (m, 1H, H-6), 5.56-5.50 (m, 1H, H-7), 5.03-4.96 (m, 1H, H-1_(trans)), 4.96-4.91 (m, 1H, H-1_(cis)), 3.99-3.82 (m, 2H, H-8), 3.80-3.74 (m, 1H, H-12), 3.44 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz, H-9), 2.63 (br, 1H, OH), 2.06-2.01 (m, 4H, H-3,5), 1.69-1.42 (m, 6H, H-4,10,11), 1.18 (d, 3H, $^3J = 6.2$ Hz, H-13). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 138.6 (C-2), 134.4 (C-6), 126.3 (C-7), 114.5 (C-1), 71.6 (C-8), 70.2 (C-9), 67.7 (C-12), 36.7 (C-10), 33.2 (C-3), 31.6 (C-5), 28.2 (C-4), 26.4 (C-11), 23.4 (C-13). MS (GC-MS): m/z (relative Intensität) = 125 (15.8), 109 (16.6), 87 (37.5), 69 (100). HRMS: berechnet 235.16685 ($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NaO}_2$); erhalten 235.1671. EA: berechnet C 73.54, H 11.39; erhalten C 73.64, H 11.42.

Produktmischung aus Octa-2,7-dienyl-4-hydroxypentylether und 2-(Octa-2,7-dienyl)-5-hydroxypentylether im Verhältnis 82/18.

Pentyl-1,4-di(octa-2,7-dienyl)ether



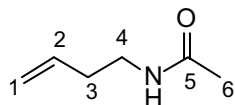
^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ = 5.80 (ddt, 2H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = ^3J_{1'(\text{trans}),2'} = 17.1$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = ^3J_{1'(\text{cis}),2'} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 6.7$ Hz, H-2,2'), 5.72-5.63 (m, 2H, H-6,6'), 5.59-5.51 (m, 2H, H-7,7'); 5.03-4.97 (m, 2H), 4.96-4.93 (m, 2H) (H-1,1'); 3.96 (dd'q', 1H, $^2J = 11.7$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J \approx ^5J \approx 1.0$ Hz), 3.90 (d'q', 2H, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J \approx ^5J \approx 1.0$ Hz), 3.86 (dd'q', 1H, $^2J = 11.7$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J \approx ^5J \approx 1.0$ Hz) (H-8,8'); 3.47-3.36 (m, 3H, H-12,9), 2.09-2.02 (m, 8H, H-3,3',5,5'), 1.72-1.43 (m, 8H, H-4,4',10,11), 1.13 (d, 3H, $^3J = 6.1$ Hz, H-13). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 138.6 (2) (C-2,2'); 133.9, 133.5 (C-6,6'); 127.3, 126.8 (C-7,7'); 114.5 (2) (C-1,1'), 74.3 (C-12); 71.5, 70.1, 69.1 (C-8,8',9); 33.2 (2), 33.1 (C-3,3',10); 31.6 (2) (C-4,4'), 28.2 (2) (C-4,4'), 25.8 (C-11), 19.7 (C-13). MS (GC-MS): m/z (relative Intensität) = 125 (9.96), 109 (41.31), 87 (33.46), 67 (100), 55 (31.88). HRMS: berechnet 343.26075 ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{NaO}_2$); erhalten 343.26076. EA: berechnet C 78.69, H 11.32; erhalten C 78.66, H 11.30.

Isolierung durch Säulenchromatographie: Laufmittel Cyclohexan + Triethylamin (1 Vol%) RF = 0.4

A1. Experimenteller Teil

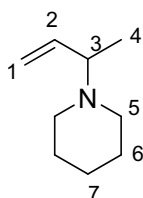
A1.4.5 Butenylamine und -amide

N-(But-3-enyl)acetamid



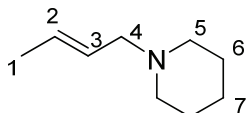
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 6.23 (bs, 1H, N-H), 5.70 (ddt, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2} = 17.1$ Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2} = 10.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz, H-2), 5.07-4.98 (m, 2H, H-1), 3.24 (quint, 2H, $J = 6.7$ Hz, H-4), 2.24-2.16 (m, 2H, H-3), 1.91 (s, 3H, H-6). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 170.2 (C-5), 135.1 (C-2), 116.8 (C-1), 38.5, 33.5, 23.0 (C-6). MS (EI, 70 eV): 113 $[\text{M}]^+$ (6.82), 72 (100), 54 (12.06), 43 (63.79), 30 (78.35). HRMS: berechnet 113.08352 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$); erhalten 113.083663.

N-(But-3-en-2-yl)piperidin- Hauptprodukt



^1H NMR (CDCl_3 , 500.13 MHz): δ = 5.81-5.74 (m, 1H, H-2), 5.03-4.99 (m, 2H, H-1), 2.87 (m, 1H, H-3), 2.44-2.35 (m, 4H, H-5), 1.55-1.51 (m, 4H, H-6), 1.37 (m, 2H, H-7), 1.10 (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 140.9 (C-2), 115.0 (C-1), 63.4 (C-3), 50.7 (C-5), 26.3 (C-6), 24.6 (C-7), 17.0 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 139 $[\text{M}]^+$ (8.09), 124 (100), 112 (25.47), 55 (13.67). HRMS: berechnet 138.12773 ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}$); erhalten 138.127440.

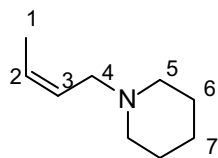
N-(*trans*-But-2-en-1-yl)piperidin- Nebenprodukt



^1H NMR (CDCl_3 , 500.13 MHz): δ = 5.56-5.45 (m, 2H, H-2,3), 2.84-2.82 (m, 2H, H-4), 2.30 (br, 4H, H-5), 1.65-1.63 (m, 3H, H-1), 1.55-1.51 (m, 4H, H-6), 1.37 (m, 2H, H-7). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 128.5, 128.0, 61.7 (C-4), 54.4 (C-5), 25.9 (C-6), 24.4 (C-7), 17.7 (C-1). MS (EI, 70 eV): m/z = 138 $[\text{M}]^+$ (79.91), 124 (47.69), 110 (40.56), 98 (100), 84 (78.56), 55 (69.19). HRMS: berechnet 138.12773 ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}$); erhalten 138.127432.

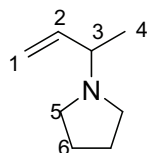
A1. Experimenteller Teil

***N*-(*cis*-But-2-en-1-yl)piperidin- Nebenprodukt**



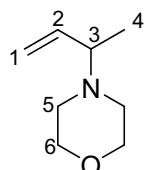
^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.57-5.51 (m, 2H, H-2,3), 2.94-2.91 (m, 2H, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, H-4), 2.31 (br, 4H, H-5), 1.58-1.56 (m, 3H, 3J = 6.7 Hz, H-1), 1.55-1.51 (m, 4H, H-6), 1.37 (m, 2H, H-7). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 127.3, 126.5, 55.4 (C-4), 54.4 (C-5), 25.9 (C-6), 24.3 (C-7), 13.0 (C-1). MS (EI, 70 eV): m/z = 138 $[\text{M}]^+$ (57.56), 124 (35.39), 110 (30.58), 98 (83.24), 84 (100), 55 (53.84).

***N*-(But-3-en-2-yl)pyrrolidin- Hauptprodukt**



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.77 (ddd, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2}$ = 17.1 Hz, $^3J_{1(\text{cis}),2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 8.7 Hz, H-2), 5.05 (dd, 1H, $^3J_{1(\text{trans}),2}$ = 17.1 Hz, $J_{1,1}$ = 1.9 Hz, $^3J_{1,3}$ = 0.8 Hz, H-1), 4.94 (dd, 1H, $^3J_{1(\text{cis}),2}$ = 10.2 Hz, $J_{1,1}$ = 1.9 Hz, $^3J_{1,3}$ = 0.5 Hz, H-1), 2.72-2.62 (m, 1H, H-3), 2.50-2.45 (m, 4H), 1.75-1.70 (m, 4H), 1.16 (d, 3H, J = 6.5 Hz, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 142.3 (C-2), 114.2 (C-1), 63.7 (C-3), 52.0, 23.3, 20.7 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 125 $[\text{M}]^+$ (7.03), 110 (100), 98 (26.65), 70 (12.25), 41 (10.06). HRMS: berechnet 125.11990 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$); erhalten 125.119945.

***N*-(But-3-en-2-yl)morpholin- Hauptprodukt**

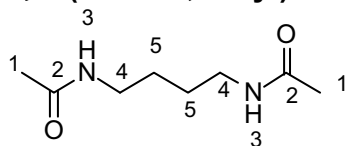


^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 5.76-5.63 (m, 1H, H-2), 5.08-5.01 (m, 2H, H-1), 3.67-3.63 (m, 4H), 2.87-2.75 (m, 1H, H-3), 2.47-2.41 (m, 4H), 1.11-1.08 (m, 3H, H-4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 140.2 (C-2), 115.8 (C-1), 67.1, 63.4 (C-3), 50.4, 17.1 (C-4). MS (EI, 70 eV): m/z = 141 $[\text{M}]^+$ (11.37), 126 (100), 114 (22.04), 96 (9.28), 55 (29.45). HRMS: berechnet 141.11482 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$); erhalten 141.114991.

A1. Experimenteller Teil

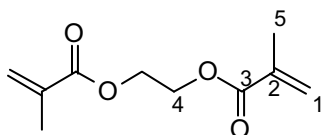
A1.4.6 Weitere Verbindungen

***N,N*-(Butan-1,4-diyl)diacetamidⁱⁱⁱ**



^1H NMR (CD_3OD , 300.13 MHz): δ = 4.89 (s, 2H, H-3), 3.20-3.15 (m, 4H, H-4), 1.93 (s, 6H, H-1), 1.55-1.49 (m, 4H, H-5). ^{13}C NMR (CD_3OD , 125.8 MHz): δ = 173.2 (C-2), 40.1 (C-4), 27.7 (C-5), 22.5 (C-1). MS (EI, 70 eV): 172 $[\text{M}]^+$ (4.22), 129 (39.39), 112 (62.67), 100 (40.83), 70 (79.78), 43 (100), 30 (68.18). HRMS: berechnet 172.12063 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$); erhalten 172.120163.

Ethanbismethacrylat



^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 6.14-6.12 (m, 2H), 5.59 (quint, 2H, J = 1.5 Hz), 4.40 (s, 4H, H-4), 1.95 (dd, 3H, J = 1.5 Hz, J = 0.9 Hz, H-5). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 166.9 (C-3), 135.7 (C-2), 125.7 (C-1), 62.1 (C-4), 18.0 (C-5). MS (GC-MS): 197 $[\text{M}]^+$ (<1), 170 (3.74), 13 (21.64), 69 (100), 41 (41.68). HRMS: berechnet 221.07842 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}$); erhalten 221.07843.

ⁱⁱⁱ Synthese analog: M. H. Sarvari, H. Sharghi, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10903-10907.

A2. Literaturverzeichnis

- ¹ a) D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92; b) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 616-628; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; d) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923; e) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. Van Preysing, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229-248; f) F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, 2419-2440; g) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
- ² Review, die Telomerisierung betreffend: a) W. Keim, A. Behr, M. Röper in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, p. 371; b) A. Behr in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Eds.: R. Ugo), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1984**, p. 5; c) J. Tsuji in *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**, p. 422; d) J. M. Takacs in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Eds: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, p. 785; e) N. Yoshimura in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **2002**, p. 361; f) D. J. Nielsen, K. J. Cavell in *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Ed. S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, p. 73-102.
- ³ a) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-284; b) R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 75-83; c) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233-1246.
- ⁴ a) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 454-460; b) M. G. Romanelli, R. J. Kelly, *Chem. Abstr.* **1971**, *74*, 53040; c) J. Berger, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 1067-1076; d) J. Berger, C. Duschek, H. Füllbier, W. Gaube, *J. Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 26; e) D. Commereuc, Y. Chauvin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 3-4, 652-656; f) M. Perree-Fauvet, Y. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *51*, 4559-4562; g) Y. Tamaru, M. Kagotani, R. Suzuki, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1978**, *12*, 1329-1332; h) H. Jadamus, K. Diebel,

A2. Literaturverzeichnis

Chem. Abstr. **1978**, 88, 153231; i) U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, N. Z. Baibulatova, G. A. Tolstikov, L. M. Zelenova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 8, 1837-1842; j) P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 796-797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 767; k) M. Camargo, P. Dani, J. Dupont, R. F. Souza, M. Pfeffer, J. Tkatchenko, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 109, 127-131; l) F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 140, 139-155; m) F. Benvenuti, C. Carlini, M. Lami, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 27-40; n) M. Basato, L. Crociani, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 313-316; o) B. Estrine, B. Blanco, S. Bouquillon, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7055-7057; p) F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 29-33; q) R. Jackstell, M. G. Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1028-1031; r) R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 185, 105-112; s) L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, *Organometallics* **2003**, 22, 4418-4425; t) A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 101-113; u) R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Carvell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3891-3900; v) B. Blanco, M. Brissart, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Mehdi, C. Reye, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, *Appl. Catal.* **2006**, 297, 117-124.

- ⁵ a) R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 23, 1583-1584; b) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1183-1191; c) E. J. Smutny, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 214, 125-142; d) R. Baker, A. H. Cook, D. E. Halliday, T. N. Smith, *J.C.S. Perkin 2* **1974**, 12, 1511-1517; e) M. Green, G. Scholes, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 309-314; f) U. M. Dzhemilev, R. N. Fakhretdinov, A. G. Tellin, M. Y. Dolomatov, E. G. Galkin, G. A. Tolstikov, *Russ. Chem. Bull.* **1980**, 29, 148-152; g) J. Berger, F. Meier, *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 69-80; h) U. M. Dzhemilev, F. A. Selimov, G. A. Tolstikov, E. A. Galkin, V. I. Khvostenko, *Russ. Chem. Bull.* **1980**, 29, 473-476; i) J. Tsuji, M.

A2. Literaturverzeichnis

- Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 107-114; j) K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2356-2362; k) W. Keim, M. Röper, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3702-3707; l) R. N. Fakhretdinov, A. G. Telin, U. M. Dzhemilev, *Russ. Chem. Bull.* **1986**, *35*, 2059-2061; m) T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1835-1836; n) T. Prinz, B. Driessen-Hölscher, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2069-2076; o) G. V. Shanbhag, S. M. Kumbar, T. Joseph, S. B. Halligudi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 141-143.
- ⁶ a) W. E. Walker, R. M. Manyik, K. E. Atkins, M. L. Farmer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3817-3820; b) D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473-476; c) R. Fletscher, (British Petroleum Company Ltd.) GB 1505317, 1976; d) W. Keim, A. Durocher, P. Voncken, *Eröl, Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem.* **1976**, *29*, 31.
- ⁷ a) Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1976**, *15*, 605; b) A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *28*, L147-8; c) U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, V. V. Sidorova, *Russ. Chem. Bull.* **1985**, *34*, 2102-2106; d) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207-3212; e) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747; f) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; g) E. Dinjus, W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 43-50; h) A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 685-695; i) A. Behr, M. Heite, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, *23*, 952-955; j) A. Behr, M. Heite, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, *72*, 58-61; k) A. Behr, M. Becker, *Dalton Trans.* **2006**, 4607-4613; l) A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 149-156.
- ⁸ a) K. Takahashi, A. Miyaka, G. Hata, *Chem. Ind. (London)* **1971**, 488; b) Hata, G.; Takahashi, K.; Miyaka, A. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2116-2123; c) Baker, R.; Halliday, D. E.; Smith, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *85*, C61-C63; d) R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1974**, *12*, 1517-1524; e) R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T. N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1975**, 1133-1138; f) R. Baker, R. J. Popplestone, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3575-3578.

A2. Literaturverzeichnis

- ⁹ a) K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *J. Chem. Soc. D, Chem. Comm.* **1971**, 7, 330; b) J. P. Bianchini, B. Waegell, E. M. Gaydou, H. Rzehak, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 247-252; c) U. M. Dzhemilev, V. V. Sidorova, R. V. Kunakova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1983**, 3, 584-8; d) T. Maeda, Y. Tokitoh, N. Yoshimura, (Kuraray Co., Ltd., Japan) Eur. Pat. EP 296550, 1988; e) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *Appl. Catal., A* **1995**, 131, 167-78; f) E. Monflier, P. Bourdauducq, J. L. Couturier, J. Kervennal, I. Suisse, A. Mortreux, *Catal. Lett.* **1995**, 34, 201-212; g) E. Monflier, P. Bourdauducq, J. L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *J. Mol. Catal* **1995**, 97, 29-33; h) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, PCT Int. Appl. 1995, WO 9526948; i) J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. De souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, 17, 815-819; j) B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 166, 233-242.
- ¹⁰ **Glycerin:** a) B. Gruber, B. Fabry, B. Giesen, R. Mueller, F. Wangemann, *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1993**, 30, 422-6; b) A. Behr, M. Urschey *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1242-1246; c) A. Behr, R. Roll, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 748-752; d) R. Palkovits, I. Nieddu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2008**, 1, 193-196. **Kohlenhydrate:** e) K. Hill, K. J. Gruber, K. J. Weese, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4541-4542; f) I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 120, 139-142; g) V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, *Green Chem.* **2001**, 3, 175-177; h) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2914-2922; i) F. Hénin, A. Bessmertnykh, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 511-520; j) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, *Green Chem.* **2005**, 7, 219-223; k) A. Bessmertnykh, F. Henin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 238, 199-206; l) C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Henin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.* **2006**, 341, 1938-44; m) A. Bessmertnykh, F. Henin, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, *Carbohydr. Res.* **2006**, 341, 153-9; n) C. Damez, B. Estrine, A. Bessmertnykh, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 244, 93-98; o) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 945-946. **Stärke:** p) C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, P.L. Taylor, *Adv. Synth. Catal.* **2002**,

A2. Literaturverzeichnis

344, 906-910; q) A. B. Sorokin, S. L. Kachkarova-Sorokina, C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, *Top. Catal.* **2004**, 27, 67-76.

- ¹¹ a) W. Keim, M. Röper, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3702-3707; b) M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 89-98; c) A. Behr, W. Keim, *Chem Ber.* 1983, 116, 862-873; d) W. Keim, K.-R. Kurtz, M. Röper, *J. Mol. Catal.* **1983**, 20, 129-138; e) W. Keim, M. Röper, M. Schieren, *J. Mol. Catal.* **1983**, 20, 139-151; f) W. Gaube, H. Steigemann, *J. Prakt. Chem.* **1984**, 326, 729-736; g) J. P. Bianchini, E. M. Gaydou, B. Waegell, A. Eisenbeis, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1985**, 30, 197-212; h) M. Röper, R. He, M. Schieren, *J. Mol. Catal.* **1985**, 31, 335-343; i) R. Berger, W. Gaube, *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327, 643-648; j) R. Berger, L. Klimke, P. Schröder, W. Gaube, *Z. f. Chem.* **1985**, 25, 226-227; k) K. Takabe, T. Yamada, T. Katagiri, J. Tanaka, *Org. Synth.* **1989**, 67, 48-51; l) G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan, B. Waegell, J. P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, 1-9; m) H. Anderson, N. Heldt, K. Heldt, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 69-72; n) N. Heldt, K. Heldt, H. Anderson, W. Gaube, *J. Therm. Anal.* **1993**, 40, 1213-1221; o) N. Heldt, K. Lühder, W. Gaube, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, 54, 239-245; p) W. Keim, A. Kraus, K. Huthmacher, R. Hahn, *Ger. Offen.* 1999 DE 19730546 A1; q) S. M. Maddock, M. G. Finn, *Organometallics* **2000**, 19, 2684-2689; r) S. Yamada, Y. Hori, Y. Okeda, T. Hagiwara, *Eur. Pat. Appl.* 2001, EP 1142859 A2; s) A. Behr, T. Fischer, M. Grote, D. Schnitzmeier, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 1586-1591; t) E. A. Petrushkina, L. I. Zakharkin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, 73, 1653-1657; u) E. A. Petrushkina, L. I. Zakharkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2232-2235; v) F. Leca, R. Regis, *J. Catal.* **2006**, 238, 425-429; w) R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4737-4744; x) R. C. Nunes, M. H. Araujo, E. N. Santos, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1798-1802.

- ¹² R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galetti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal.* **1998**, 129, 179-189.

- ¹³ a) R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith, *Chem. Comm.* **1971**, 1583-1584; b) R. Baker, D. E. Halliday, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 27, 2773-6; c) R. Baker, A. H.

A2. Literaturverzeichnis

- Cook, D. E. Halliday, T. N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 12, 1511-7; d) J. Kiji, E. Saskawa, K. Yamamoto, J. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 125-130; e) R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T. N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 13, 1133-8; f) R. W. Armbruster, M. M. Morgan, J. L. Schmidt, C. M. Lau, R. M. Riley, D. L. Zabrowski, H. A. Dieck, *Organometallics* **1986**, 5, 234-237.
- ¹⁴ a) T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4501-4503; b) O. Löber, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4366-4367; c) J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3669-3679; d) A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1828-1839; e) A. M. Johns, Z. Liu, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7259-7261; f) A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2008**, 27, 1259-1266.
- ¹⁵ a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem Rev.* **1998**, 98, 675-703; b) J.-S. Ryu, G. Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12584-12605; b) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795-3892.
- ¹⁶ E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6793-6794.
- ¹⁷ S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **1967**, 26, 2451-2453.
- ¹⁸ a) J. Tsuji, K. Tsuruoka, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 46, 1701-2; b) J. Tsuji, K. Mizutani, I. Shimizu, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1976**, 7, 773-774; c) J. Tsuji, T. Mandai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1817-1820; d) J. Tsuji, M. Kaito, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 547-9; e) J. Tsuji, M. Kaito, T. Yamada, T. Mandai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 1915-1916; f) Takahashi, T.; Kasuga, K.; Takahashi, M.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7424-5; g) J. Tsuji, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1235-1241; h) J. Tsuji, I. Shimizu, H. Suzuki, Y. Naito, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5070-5072; i) J. Tsuji, Y. Kobayashi, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 483-486; j) A. Rodriguez, M. Nomen, B. W. Spur, J.-J. Godfroid, T. H. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2991-3000.

A2. Literaturverzeichnis

- ¹⁹ F. Benvenuti, C. Carlini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbana, M. Marchionna, R. Patrini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *137*, 49-63.
- ²⁰ N. Yoshimura, M. Tamura (Kuraray Company, Ltd., Japan), US 4356333, 1981.
- ²¹ a) J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1 (Eds. Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S.; Campbell, F. T.; Pfefferkorn, R; Rounsaville, J. F.) VCH, Weinheim 1985 p. 279.
- ²² V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, *Green Chem.* **2001**, *3*, 175-177.
- ²³ a) J. A. Daniels (Imperial Chemical Industries, London, Great Britain) European Patent EP 50445 A1, 1981; b) Y. Tokitoh, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa, N. Yoshimura, (Kuraray CO., Kurashiki-City, Japan) European Patent EP 436226 B1, 1990; c) K. Hill, K. J. Weese (Henkel KgaA, Düsseldorf, Germany) German Patent DE 4242467 A1, 1992; d) B. Driessen-Hölscher, W. Keim, T. Prinz, H.-J. Tränckner, J.-D. Jantsch (Bayer AG, Leverkusen, Germany) European Patent EP 773211 A1, 1996; e) D. Röttger, A. Tuchlenski (Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, Germany), German Patent DE 10105751 A1, 2002; f) D. Röttger, M. Beller, R. Jackstell, H. Klein, K.-D. Wiese (Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, Germany) German Patent DE 10128144 A1, 2002.
- ²⁴ Kuraray: a) Y. Tokitoh, N. Yoshimura Y. Tokitoh, (Kuraray Co., Ltd., Japan) Eur. Pat. EP 287066, 1988; b) T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa, N. Yoshimura, (Kuraray Co., Ltd., Japan) Eur. Pat. EP 436226, 1990; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 158508; c) B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.) in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Second Edition*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2004. Dow: d) G. B. Jacobsen, H. L. Pelt, B. J. Schaart, (Dow, Benelux) WO 91/09822; e) R. C. Bohley, G. B. Jacobsen, H. L. Pelt, B. J. Schaart, M. Schenk, D. A. G. Van Oeffelen, (Dow, Benelux) WO 92/10450; f) B. J. Schaart, H. L. Pelt, G. B. Jacobsen, (Dow, USA) US 5254782, 1993.

A2. Literaturverzeichnis

- ²⁵ a) A. Döhring, P. W. Jolly, R. Mynott, K.-P. Schick, G. Wilke, *Z. Naturforschung* **1981**, 36b, 1198-9; b) R. Benn, P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, G. Schenker, K.-P. Schick, G. Schroth, *Organometallics* **1985**, 4, 1945-1953; c) P. W. Jolly, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 279-291; d) P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, K.-P. Schick, *Organometallics* **1986**, 5, 473-481; e) R. Benn, P. W. Jolly, T. Joswig, R. Mynott, K.-P. Schick, *Z. Naturforschung* **1986**, 41b, 680-691; f) A. Behr, G. v. Ilse, W. Keim, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **1986**, 5, 514-518; g) F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 8, 1825-1832.
- ²⁶ a) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H. J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2204-07; b) J. G. Hamilton, U. Frenzel, F. J. Kohl, T. Weskamp, J. J. Rooney, W. A. Hermann, O. Nuyken, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 8-12; c) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546-2558.
- ²⁷ R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3146-3150.
- ²⁸ a) J. Tsuij, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 141-193; b) B. M. Trost, T. R. Verhorven in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Eds: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson) Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 57.
- ²⁹ **Alkohol** als Nukleophil: a) L. K. Beach, N. J. Westfield (ESSO Research and Engineering Company, USA) US 2922822, 1960; b) K. Janowsky, H.-G. Wegner, J. Wöllner (Deutsche Texaco, DE) DT 2550902 A1, 1977; c) E. Drent (SHELL International Research, NL) EP 0025240 A1, 1981; d) J. Kanad, M. Röper, P. Pinkos, Rocco, A. Thome (BASF AG, DE) DE 4400837 A1, 1995; e) M. Aron, R. Böhling, P. Zehner (BASF Aktiengesellschaft, DE), EP 1000919 A1, 2000. **Amin** als Nukleophil: f) F. Funke, U. Steinbrenner, P. Zehner, R. Böhling, W. Harder (BASF AG, DE) EP 1238964 A1, 2001; g) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, O. Löber (Yale University, US) PCT Int. Appl. WO 200164620 A1, 2001; h) F. Funke, U. Steinbrenner, M. Frauenkorn, R. Böhling, J.-P. Melder, T. Heidemann (BASF AG) PCT Int. Appl. WO 2002000597 A2, 2002; i) R. Böhling, U. Steinbrenner, F.

A2. Literaturverzeichnis

- Funke (BASF AG) PCT Int. Appl. WO 2003042149 A1, 2003; j) U. Steinbrenner, C. Benisch, R. Böhling, F. Funke (BASF AG) PCT Int. Appl. WO 2005042457 A1, 2005.
- ³⁰ a) G. S. Fonseca, R. F. de Souza, J. Dupont, *Catal. Comm.* **2002**, 3, 377-380; b) M. S. Viciu, F. Kauer Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 3175-3177; c) A. Grotevendt, M. Bartolome, D. J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. J. Cavell, L. A. Oro, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 9203-9207.
- ³¹ a) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7729-7737; b) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, 21, 2866-2873.
- ³² B. Akermarck, J. Bäckvall, A. Löwenborg, K. Zetterberg, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, C33-C36.
- ³³ a) R. M. Safuanova, R. N. Fakhretdinov, U. M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 3, 703-4; b) U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, V. V. Sidorova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 2, 403-5; c) R. M. Safuanova, R. N. Fakhretdinov, U. M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1988**, 4, 821-8.
- ³⁴ a) J. W. Corn (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA) US 4080374, 1978; b) M. Rapoport (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA) US 4714773, 1987; c) M. Rapoport (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA) US 4705881, 1987; d) A. I. Breikss, T. Foo (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) PCT Int. Appl. WO 9723446 A1, 1997; e) E. E. Bunel, K. C. McNulty (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) US 5847191, 1998; f) C. P. Lenges, H. S. M. Lu, J. C. Ritter (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) PCT Int. Appl. WO 2003076394 A1, 2003; g) R. J. McKinney (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) Eur. Pat. Appl. EP 1344770 A1, 2003.

A2. Literaturverzeichnis

- ³⁵ H. Morikawa, S. Kitazume, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 254-258 und die darin enthaltenen Referenzen.
- ³⁶ W. E. Billups, J. H. Cross, C. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3438-3439.
- ³⁷ a) W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 505-6; b) W. Keim, , A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* **1986**, *5*, 2356-9; c) A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddique, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today* **1992**, *14*, 1; d) D. Vogt in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., (Hrsg. Cornils, B. Hermann, W.A), Wiley- VCH, 2002, Vol. 1, pp 240-253; e) www.shellchemicals.com f) www.chemicals-technology.com; g) www.ineos.com; h) www.chemsystems.com; i) www.idemitsu.co.jp.
- ³⁸ a) S. Otsuka, T. Taketomi, T. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **1963**, *66*, 1094-9; b) T. Saito, T. Ono, Y. Uchida, A. Risono, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **1963**, *66*, 1099; c) S. Tanaka, K. Mabuchi, N. Shimazaki, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1626-7; d) T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *87*, 5638; e) H. Takahashi, S. Tai, M. Yamaguchi, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1661-2; f) H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 318-323; g) J. Berger, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *6*, 1067-1076; h) A. Musco, A. Silvani, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, C41-C43; i) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185-206; j) P. Denis, J.-F. Croizy, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1991**, *68*, 159-175; k) B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *166*, 233-242; l) S. Harkal, R. Jackstell, F. Nierlich, D. Ortmann, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 541-544.
- ³⁹ a) E. L. DeYoung (Universal Oil Products Company, USA) US 3522321, 1970; b) E. L. de Young (Universal Oil Products Company, USA) US 3655791, 1972; c) R. Berger, L. Klimke, P. Schröder, W. Gaube, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 226-227; **Titan katalysiert**: d) H. Tom Dieck, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C7-C10; e) L. Yonk, X. Tao, F. Qian, Y. Qian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 147-150. **Palladium katalysiert**: f) J. Berger, C. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.*

1973, 6, 1077-1089; g) K. Takahashi, G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 600-602; h) A. D. Josey, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 139-145; i) A. Musco, *J. Mol. Catal.*, **1976**, 1, 443-445; j) J. P. Neilan, R. M. Laine, N. Cortese, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3455-3460; k) M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 89-98; l) H. Hoberg, M. Minato, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, C25-C28; m) R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4737-4744. **Nickel katalysiert:** n) S. Watanabe, K. Suga, H. Kikuchi, *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, 385-389; o) I. Mochida, S. Yuasa, T. Seiyama, *Chem. Lett.* **1974**, 8, 901-904; p) I. Mochida, S. Yuasa, T. Seiyama, *J. Catal.* **1976**, 41, 101-107; q) I. Mochida, K. Kitagawa, H. Fujitsu, K. Takeshita, *J. Catal.* **1978**, 54, 175-182; r) P. Denis, A. Jean, J.-F. Croizy, A. Mortreux, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1292-1294.

⁴⁰ a) G. L. Wayne (du Pont de Nemours, E. I., and Co.) US 3673270, 1972; b) D. J. Collins, H. Bryn, W. P. Kwan, B. S. Marie (Procter and Gamble Company, Shell Oil Co.) PCT Int. Appl. WO 9621474, 1996; c) B. I. Pantukh, S. A. Egoricheva, S. V. Shulmanas RU 2160285, 2000.

⁴¹ a) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049-4050; b) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143-7144; c) B. L. Small, A. J. Marcucci, *Organometallics* **2001**, 20, 5738-5744; d) B. Cornils, W. A. Hermann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., (Hrsg. Cornils, B., Hermann, W.A.), Wiley- VCH, 2002; Vol. 1, pp 3-27; e) B. L. Small, *Organometallics* **2003**, 22, 3178-3183; f) C. Bianchini, G. Mantovani, A. Meli, F. Migliacci, F. Zanobini, F. Laschi, A. Sommazzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 8, 1620-1631; g) B. L. Small, R. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1014-1020; h) T. M. Smit, A. K. Tomov, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6511-6512; i) J. Liu, Y. Zheng, Y. Li, L. Pan, Y. Li, N. Hu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1233-1239; j) Z. Zhang, S. Chen, X. Zhang, H. Li, Y. Ke, Y. Lu, Y. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 230, 1-8; k) K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, 24, 280-286.

A2. Literaturverzeichnis

- ⁴² a) R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 9-15; b) R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 17-25; c) R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 27-45.
- ⁴³ a) R. van Asselt et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 977-985; b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414-6415; c) R. van Asselt et al., *Organometallics* **1997**, 16, 2005-2007; d) S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, 18, 65-74; e) W. Lui, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, 23, 6099-6107.
- ⁴⁴ C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics* **2005**, 24, 1145-1155.
- ⁴⁵ Anne Grotevendt, Diplomarbeit, Universität Rostock 2005.

A3. Tabellarischer Lebenslauf

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Anne Grotevendt
Geburtsdatum	01.10.1981
und -ort	Waren-Müritz
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

Schulische Ausbildung

1988-1990	Einschulung Siegfried Marcus-Schule Malchin
1990-1992	Pestalozzi Grundschule Malchin
1992-2000	Gymnasium Malchin
	Abschluss: Abbitur

Beruflicher Werdegang

2000-2003	▪ Studium der Chemie an der Universität Rostock
2003-2005	▪ Hauptstudium im Fach Katalyse am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität von Rostock
	▪ Diplomarbeit mit dem Titel „Dimerisierung von α -Olefinen“; Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller
	▪ Diplom am 11. August 2005
2005-2009	▪ Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Leibniz-Institut für Katalyse
	▪ Arbeiten an der Promotion mit dem Titel „Katalytische Dimerisierung und Telomerisierung von Olefinen“; Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

A4. Veröffentlichte Abschnitte dieser Dissertation

Veröffentlichte Abschnitte dieser Dissertation

Publikationen

1. A. Grotevendt, R. Jackstell, D. Michalik, M. Gomez, M. Beller; "Efficient and selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Diols catalyzed by Palladium-carbene complexes" *ChemSusChem*, **2009**, 1, 63-70.
2. R. Jackstell, A. Grotevendt, M. Gomez, M. Beller, "A practical palladium-catalyzed telomerization for the synthesis of functionalized alcohols" *Org. Process Res. Dev.*, **2008**, angenommen.
3. N. D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. Beller, "Development of Palladium Carbene Catalysts for Telomerization and Dimerization of 1,3-Dienes: From Basic Research to Industrial Applications" *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7408-7420.
4. R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. E. Firdoussi, M. Beller; "Telomerization and Dimerization of Isoprene by In Situ Generated Palladium-carbene Catalysts" *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4737-4744.
5. A. Grotevendt, M. Bartolome, D. J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. J. Cavell, L. A. Oro, M. Beller; "Efficient Catalysts for Telomerization of Butadiene with Amines" *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 9203-9207.

Vortrag

1. Titel: „Telomerization of 1,3-butadiene with amines”
EUROPACAT 2007, Turku, Finnland

Poster

1. Titel: „Palladium-catalyzed Telomerization of Amines”,
EUROPACAT 2007, Turku, Finnland

A4. Veröffentlichte Abschnitte dieser Dissertation

2. Titel: „Telomerization and Dimerization of Isoprene by In Situ Generated Palladium-carbene Catalysts“, 10. JCF-Frühjahrssymposium 2008, Rostock, Deutschland
3. Titel: „Efficient and selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Diols“, 13th Nordic Symposium on Catalysis 2008, Göteborg, Schweden

Ich versichere hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen habe ich dazu verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Anne Grotevendt

Rostock, den 30.09.2008

